

Elektronische Struktur epitaktischer Chalkopyrite und deren Heterokontakte für die Photovoltaik

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von Diplom-Physiker

Andreas Hofmann

geboren am 07. Juni 1982 in Coburg

Gutachter: Professor Dr. Christian Pettenkofer

Gutachter: Professor Dr. Dieter Schmeißer

Gutachter: Professor Dr. Norbert Esser

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 02. 2012

Die Dogmen wechseln, und unser Wissen ist trüglich; aber die Natur irrt nicht: Ihr Gang ist sicher, und sie verbirgt ihn nicht. Jedes ist ganz in ihr, und sie ist ganz in jedem.

Arthur Schopenhauer

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt eine umfassende Studie der Oberflächenmorphologie, der elektronischen Struktur und der Heterokontakte epitaktischer CuInSe_2 -Schichten dar. Sämtliche Analysen wurden unter dem Aspekt der Stöchiometrievariation von CuInSe_2 zu kupferarmem CuIn_3Se_5 durchgeführt. Diese Kombination aus nah-stöchiometrischem Chalkopyrit im Volumen des Absorbers und kupferarmer Defektverbindung im Bereich der Absorber-Puffer-Grenzfläche ist unter anderem für die außergewöhnlich hohe Effizienz der polykristallinen Solarzellen verantwortlich.

Sämtliche Präparations- und Analyseschritte wurden im Ultrahochvakuum durchgeführt, um die Untersuchung hochdefinierter und kontaminationsfreier Oberflächen zu gewährleisten. Die Verwendung einkristalliner Proben ermöglicht die Bestimmung der Periodizität der Oberfläche mittels Beugung niederenergetischer Elektronen. Für die natürliche Wachstumsfläche der Chalkopyrite, die (112)-Oberfläche, konnten so beide von der Theorie als stabil vorhergesagten Rekonstruktionen nachgewiesen werden. Dabei handelte es sich um die kupferreiche, durch Cu_{In} -Defekte stabilisierte sowie die nah-stöchiometrische $2V_{\text{Cu}}$ -stabilisierte Oberfläche. Beide Konfigurationen stellen eine $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion gegenüber dem Zinkblendegitter dar und entsprechen somit der natürlichen Ordnung des Chalkopyritgitters. Die mit der Umordnung der Oberfläche verbundene Kupferanreicherung bzw. -verarmung konnte mittels Tiefenprofilierung der Elementkonzentration mit winkelaufgelöster XPS nachgewiesen werden. Für die Oberfläche der Defektverbindung CuIn_3Se_5 wurde eine Sphaleritordnung gefunden, was auf eine Abwesenheit der Chalkopyritordnung im Volumen des Materials hindeutet. Die ungewöhnliche Stabilität der (112)-Oberfläche konnte durch den Vergleich mit den Rekonstruktionen der (001)- und (220)-Fläche gezeigt werden.

Die so gewonnen Kenntnisse hinsichtlich Präparation und Eigenschaften der Oberflächen wurde herangezogen, um die Valenzbandstruktur des CuInSe_2 mit winkelaufgelöster Photoemission zu messen. An $\text{CuInSe}_2(001)$ -Proben sind die Hochsymmetrierichtung Γ -T und Γ -N des reziproken Raumes zugänglich. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Bandstrukturen der Dichtefunktionaltheorie offenbarte eine überraschend genaue Über-

einstimmung. Deutliche Abweichungen, wie sie etwa für d-Elektronenzustände in Zn-VI-Verbindungen beobachtet werden treten in CuInSe_2 nicht auf. Die Gegenüberstellung der nah-stöchiometrischen mit der Defektverbindung für Proben in (112)-Orientierung zeigte eine energetische Verbreiterung der Bänder durch eine erhöhte Defektdichte sowie eine Reduktion der Dispersion: Diese kann als erhöhte Lokalisation der elektronischen Zustände im Material mit hoher Defektdichte aufgefasst werden.

Schließlich wurden für die Anwendung in der Photovoltaik relevante Grenzflächen des CuInSe_2 untersucht. Hervorzuheben ist hier die Valenzbanddiskontinuität mit CuIn_3Se_5 , die sich aus der Absenkung des Valenzbandmaximums durch die reduzierte p-d-Abstoßung in der Defektverbindung ergibt. Diese Diskontinuität wurde mit Photoemission an epitaktischen Schichten nachgewiesen und betrug 0.28 eV, in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen der Theorie.

In direktem Kontakt mit dem Absorber steht die Pufferschicht, wobei als Cadmium-freie Alternative ZnO untersucht wurde, welches mittels metall-organischen Prekursoren abgeschieden wurde. Die Verschiebung des Fermi-Niveaus innerhalb der Bandlücke in Folge der Grenzflächenbildung führt zur Bildung von Kupferfehlstellen im Absorber und damit zur Entstehung der kupferarmen Grenzschicht. Diese grenzt an eine nur ca. 1 nm dicke ZnSe-Schicht, welche der initiellen Wachstumsphase des ZnO entspricht. Unabhängig von der Zusammensetzung des Chalkopyritabsorbers bildet sich also eine $\text{CuIn}_3\text{Se}_5/\text{ZnSe}$ -Grenzfläche zwischen Absorber und Fensterschicht aus. Die gefundenen Bandanpassungen zwischen CuInSe_2 und ZnSe bzw. ZnO zeigen keine Orientierungsabhängigkeit und entsprechen den theoretischen Ergebnissen. Für den elektronischen Transport im Leitungsband ergibt sich eine vorteilhafte Situation.

Abstract

This thesis constitutes a comprehensive study of the surface physics of epitaxial CuInSe_2 films. It comprises analyses of the surface morphology and reconstruction, electronic band structure as well as hetero-junctions relevant to photovoltaic applications. Therefore, especially the aspect of stoichiometry variation from the CuInSe_2 to the copper-deficient defect phases was considered. Copper-poor phases are expected to occur near grain boundaries and interfaces of the chalcopyrite absorber in solar cells and are a key explanation for the extraordinary efficiency of polycrystalline devices.

Preparation and analysis was completely performed under ultra-high vacuum conditions in order to ensure the investigation of well-defined samples free of contaminants. For some of the analysis techniques, single-crystalline samples are indispensable: They allow for the determination of surface periodicity by low-energy electron diffraction (LEED). In combination with concentration depth profiling by angle-resolved x-ray photoemission, two types of surface reconstructions could be distinguished for the near-stoichiometric $\text{CuInSe}_2(112)$ surface. In the copper-rich case, it is stabilized by Cu_{In} anti-site defects and on the indium-rich side by $2V_{\text{Cu}}$ defects, as predicted by surface total energy calculations by Jaffe and Zunger. Both configurations correspond to a $c(4 \times 2)$ reconstruction of the zinc blende type (111) surface. For the defect compound CuIn_3Se_5 , a sphalerite order of the surface was found, which points at a weakening or absence of the chalcopyrite order in the bulk of the material. The unusual stability of the (112) surface could also be proven by comparison with the reconstruction and surface order of (001) and (220) surfaces.

The results from surface analysis were used to measure the valence band structure of the epitaxial samples by synchrotron-based angle-resolved photoelectron spectroscopy. The $\text{CuInSe}_2(001)$ surface gives access to the high symmetry directions Γ -T and Γ -N of momentum space. Comparison of our experimental data with state-of-the-art band structure calculations showed agreement to large extent. Small deviations were, however, observed for the density of states gap associated with the Cu3d electron states. By contrasting the data obtained for the stoichiometric surface with the copper-poor defect compound, a reduction of the valence band dispersion and a broadening of electron states was observed, which

can be understood as a higher localization of electronic states and lower crystal quality. In addition, a strong rearrangement of the copper partial density of states was shown.

The intimate knowledge of the electric structure was then exploited to demonstrate the valence band discontinuity between CuInSe_2 and CuIn_3Se_5 . This can easily be understood as a lowering of the valence band maximum due to reduced p-d-repulsion in the copper-poor material. The analysis by photoemission yielded a valence band offset of 0.28 eV, again in reasonable agreement with theoretical results.

The p-n-junction in chalcopyrite solar cells is situated near the absorber-buffer interface, which is therefore crucial for the device performance. In this thesis, ZnO deposited from metal-organic precursors on epitaxial CuInSe_2 was investigated as cadmium-free buffer material. In the course of contact formation, the interfacial region of the absorber becomes depleted of copper. Additionally, a thin intrinsic ZnSe layer is formed, prior to the growth of ZnO. The derived band alignments show no dependence on the surface orientation of the chalcopyrite substrate and are consistent with theoretical results. The conduction band lineup is favorable for the application in solar cells.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Elektronische Eigenschaften der CuInSe₂-basierten Solarzelle	5
2.1	Chalkopyritstruktur und reziproker Raum	5
2.2	Defektphysik der Chalkopyrite	8
2.3	Funktionsweise der Chalkopyrit-Solarzelle	11
2.3.1	Aufbau der CIGS-Solarzelle	12
2.3.2	Banddiagramm der CIGS-Solarzelle	15
2.4	Bandanpassung an Halbleitergrenzflächen	17
3	Experimentelle Methoden und Aufbau	21
3.1	Molekularstrahlepitaxie	21
3.2	Photoelektronenspektroskopie	25
3.2.1	Physikalische Grundlagen	25
3.2.2	Analyse der Spektren	29
3.2.3	Photoemission an Halbleiterober- und -grenzflächen	33
3.2.4	Bandstrukturmessungen	37
3.3	Weitere Analysemethoden	40
3.3.1	Beugung niederenergetischer Elektronen	40
3.3.2	Rastertunnelmikroskopie	42
3.3.3	Photoelektronenmikroskopie	45
3.4	Experimenteller Aufbau	47
3.4.1	Integriertes UHV-System	47
3.4.2	Scienta SES-50 Spektrometer	49
3.4.3	TGM-7 Beamline	51
4	Oberflächenanalytische Charakterisierung der CuInSe₂-Schichten	55
4.1	Substrate für Molekularstrahlepitaxie	55
4.2	MBE-Wachstum	57
4.3	Oberflächenstöchiometrie epitaktischer CuInSe ₂ -Schichten	60
4.4	Struktur der CuInSe ₂ (112)-Oberfläche	65
4.5	Stöchiometrieabhängigkeit der (112)-Oberfläche	69
4.6	Konzentrationsprofil der CuInSe ₂ (112)-Oberfläche	75
4.7	Morphologie der (112)-Oberfläche	81
4.8	Struktur der (001)-Oberfläche	88

4.9	Struktur der (220)-Oberfläche	92
5	Bandstrukturmessungen an epitaktischen CuInSe₂-Schichten	97
5.1	Bandstrukturrechnungen für Chalkopyrite	98
5.2	CuInSe ₂ (001)	103
5.2.1	k _⊥ -Messung (Γ-T)	103
5.2.2	k -Messungen (Γ-N)	108
5.3	CuInSe ₂ (112)	112
5.3.1	k _⊥ -Messung	113
5.3.2	k -Messungen	115
5.3.3	Diskussion: ARPES an CuInSe ₂	118
5.4	Bandstruktur der Defektverbindung CuIn ₃ Se ₅	119
5.4.1	k _⊥ : CuInSe ₂ (112) vs Defektverbindung	119
5.4.2	k : CuInSe ₂ (112) vs Defektverbindung	120
6	CuInSe₂-Heterokontakte für die Photovoltaik	127
6.1	Die CuInSe ₂ -CuIn ₃ Se ₅ -Grenzfläche	128
6.1.1	Valenzbandmaximum epitaktischer CuInSe ₂ -Schichten	128
6.1.2	Bandanpassung zwischen CuInSe ₂ und CuIn ₃ Se ₅	130
6.2	Die ZnSe-Pufferschicht	135
6.3	ZnO-Pufferschichten mit dem MOMBE-Verfahren	142
6.3.1	Präparation und Eigenschaften des Zinkoxids	143
6.3.2	Initielles Wachstum auf Chalkopyrit	146
6.3.3	Wachstum auf der (112)- und (001)-Oberfläche	150
6.3.4	Orientierungsabhängigkeit der Bandanpassung	154
6.3.5	Einfluss der Stöchiometrie auf die Bandanpassung	158
6.3.6	Kupferverarmung in Folge der Grenzflächenausbildung	160
6.3.7	Thermisch induzierte Indiumdiffusion	166
7	Fazit	171
A	Anhang	175
A.1	Weitere Ergebnisse zur Oberflächenmorphologie	175
A.1.1	Photoelektronenmikroskopie der CuInSe ₂ (112)-Oberfläche	175
A.1.2	Morphologie der CuInSe ₂ (112)-Oberfläche ohne Rotationsdomänen	176
A.1.3	Morphologie der CuInSe ₂ (001)-Oberfläche	176
A.2	Daten zur Grenzfläche mit ZnO	177
A.2.1	Morphologie der ZnO-Schichten im SEM	177
A.2.2	Bandanpassung CuInSe ₂ (001)-ZnO	178
A.2.3	Bandanpassung CuIn ₃ Se ₅ (112)-ZnO	179
	Literaturverzeichnis	181

1 Einleitung und Zielsetzung

Chalkopyrit-basierte Solarzellen sind die derzeit effizienteste Dünnschicht-Technologie, die polykristallines Absorbermaterial verwendet und stellen die wichtigste Alternative zu den momentan den Markt beherrschenden kristallinen Siliziummodulen dar. Diese benötigen in der Herstellung einen hohen Energieaufwand und stellen aufgrund der Dicke der Siliziumschicht strikte Anforderungen an die Kristallqualität und deren elektronischen Eigenschaften. Das Potential zur Kostenreduktion der Dünnschichttechnologien ergibt sich aus dem im Vergleich zum indirekten Halbleiter Silizium stark verbesserten Absorptionsvermögen elektromagnetischer Strahlung, womit Materialeinsparungen und geringere Ansprüche an die Kristallqualität ermöglicht werden. Tatsächlich übertreffen polykristalline Chalkopyritsolarzellen sogar den Wirkungsgrad ihrer einkristallinen Gegenstücke. Dies verkürzt die energetische Amortisationszeit und vereinfacht den Produktionsprozess.

Zudem können dem Ausgangsmaterial CuInSe_2 die Elemente Gallium und Schwefel hinzugefügt werden. Die Variation der Zusammensetzung im System $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ erlaubt eine genaue Anpassung der Materialeigenschaften an die Anforderungen für die Verwendung in photovoltaischen Zellen. Beispielsweise kann so die Bandlücke optimal an das Sonnenspektrum angepasst werden. Jedoch ergibt sich bei der Verwendung von Chalkopyriten mit weiter Bandlücke eine ungewöhnlich große Differenz zum maximalen Wirkungsgrad nach dem thermodynamischen Limit, wie Abb. 1.1 entnommen werden kann.

Im Gegensatz zur Siliziumsolarzelle, die aus dem Homokontakt eines p- und eines n-leitendem Bereiches besteht, setzen sich Dünnschichtsolarzellen aus unterschiedlichen Materialien zusammen. So wird der p-leitende Chalkopyrit-Absorber gewöhnlich mit einer Cadmiumsulfid-Pufferschicht und n-leitendem Zinkoxid als Fenstermaterial kontaktiert (vgl. Abb. 2.6). An diesen Halbleiter-Heterogrenzflächen ist ein für die Wirkungsweise der Solarzelle vorteilhafter elektronischer Kontakt erforderlich. Aus diesem Grund sind die *Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften* für die Funktionsweise der Dünnschichtsolarzellen von besonderer Bedeutung.

Neben den Bedeutung der Grenzflächen, die sich aus dem Aufbau der Dünnschichtsolarzellen ergeben, liegt die weitere Besonderheit in der ternären Struktur der Chalkopyrite begründet, die vergleichsweise niedrige Defektbildungsenergien zur Folge hat. Die ungewöhnlichen Eigenschaften der Chalkopyrite sind deshalb weitgehend von der *Defektphysik* bestimmt: Dazu zählen die hohe Toleranz gegenüber Stöchiometrieabweichungen und deren Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften. Defekte spielen daher auch eine entscheidende Rolle für die Funktionsweise der Solarzellen.

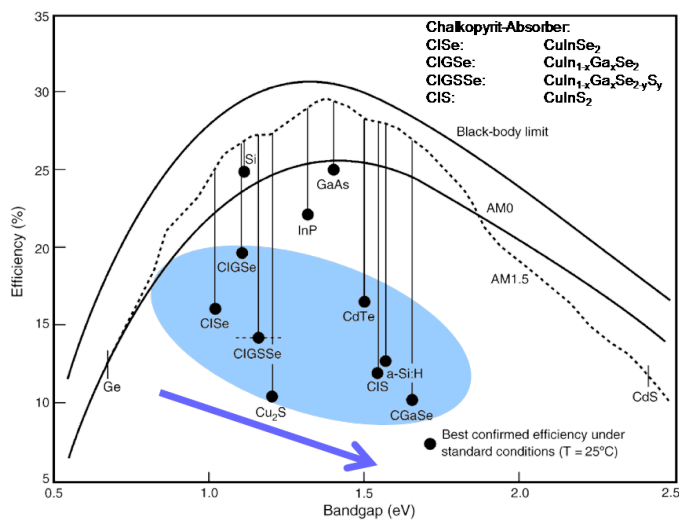


Abb. 1.1: Maximaler Wirkungsgrad nach Shockley-Queisser gegenüber den besten unter Laborbedingungen hergestellten Solarzellen [1].

ten ab: Untersucht werden die Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften einkristalliner und damit hoch geordneter und definierter Proben. Diese Herangehensweise erlaubt eine hohe Präzision in der Bestimmung fundamentaler oberflächenphysikalischer Eigenschaften und macht an verschiedenen Stellen den Vergleich mit der Theorie überhaupt erst möglich. Zusätzlich zur Verwendung einkristalliner Proben werden sämtliche Untersuchungen unter UHV-Bedingungen durchgeführt, einerseits um eine Kontamination der Probenoberfläche zu verhindern, zum anderen weil die verwendeten Analysemethoden dies erfordern. Dabei soll den folgenden Fragestellungen nachgegangen werden:

- Die gezielte Präparation niedrig indizierter Oberflächen des CuInSe_2 mittels Molekularstrahlepitaxie auf Halbleitersubstraten. Dies ermöglicht die Untersuchung hoch

In der Mehrzahl der experimentellen Studien, die sich mit den Eigenschaften der Chalkopyrite und den daraus entwickelten Solarzellen befasst haben wurde, entsprechend der technologischen Relevanz, polykristallines Material untersucht. Dieses wurde häufig mit Methoden, die dem industriellen Herstellungsprozess vergleichbar sind hergestellt. Theoretische Studien und Modelle verwenden dagegen idealisierte Kristallstrukturen, da der Rechenaufwand nur für periodische Strukturen handhabbar bleibt. An dieser Schnittstelle setzt diese Arbeit an hebt sich deshalb von früheren experimentellen Arbei-

definierter Oberflächen unter dem Aspekt der Stöchiometrievariation, was für diese Arbeit mit dem Einfluss des Verhältnisses der Kationen Kupfer und Indium gleichzusetzen ist. Besonders die kupferarme Defektverbindung CuIn_3Se_5 , die in der Solarzelle im Bereich der Pufferschicht vorliegt, kann mit dieser Methode präpariert und analysiert werden.

- Die so hergestellten Proben sollen zunächst hinsichtlich ihrer oberflächenphysikalischen Eigenschaften betrachtet werden. Dies umfasst sowohl die oberflächennahe Ordnung und Rekonstruktion, die bislang wenig bekannt ist, als auch die Morphologie der epitaktischen Schichten. Ebenfalls von Interesse ist ein möglicher Konzentrationsgradient des Kupfers im Bereich der Oberfläche.
- Besonderes Augenmerk soll im Rahmen dieser Arbeit auf die elektronische Struktur der Chalkopyritoberflächen und -grenzflächen gelegt werden. Bisher existiert keine umfassende Studie der experimentellen Bandstruktur des Chalkopyrits CuInSe_2 , weshalb Bandstrukturmessungen mit winkelaufgelöster Photoemission entlang Hochsymmetrierichtungen durchgeführt werden sollen. Dies ermöglicht einen Vergleich mit Bandstrukturechnungen, wiederum unter dem Aspekt der Stöchiometrievariation.
- Intensiv wurde in der Vergangenheit auch nach einer Alternative zu der bisher verwendeten CdS-Pufferschicht gesucht. Diese bringt zwei entscheidende Nachteile mit sich, nämlich die Giftigkeit des Schwermetalls Cadmium sowie die naßchemische Abscheidung des CdS, die eine Unterbrechung des Vakuumprozesses der übrigen Solarmodulproduktion bedeutet. Aus diesem Grund soll hier mittels metall-organischer Molekularstrahlepitaxie abgeschiedenes Zinkoxid als alternative Pufferschicht vorgestellt werden.

In der Vergangenheit wurden die elektronischen Eigenschaften Grenzfläche Absorber/Pufferschicht kontrovers diskutiert. Um hohe Wirkungsgrade zu erreichen, muss die Chalkopyritschicht die Umwandlung ihres p-leitenden Volumens in eine n-leitende Oberfläche zulassen. Diese n-Leitung der Oberfläche wird mit einer Kupferverarmung assoziiert. Daher soll einerseits die Bandanpassung zwischen CuInSe_2 und kupferarmem CuIn_3Se_5 als auch der Einfluss der Stöchiometrievariation im Absorber auf die Bandanpassung mit ZnO untersucht werden.

Insgesamt beschäftigt sich diese Arbeit nicht mit einer konkreten Fragestellung die der Verbesserung der Effizienz oder des Produktionsprozesses dient. Vielmehr ist die Analyse

fundamentaler Eigenschaften wie Rekonstruktion, elektronischer Struktur und Bandanpassung dem Bereich der Grundlagenforschung mit Methoden der Oberflächenphysik zuzuordnen. Dennoch besitzen die hier gefunden Ergebnisse Bedeutung für die anwendungsbezogene Fragestellungen: Die betrachteten geordneten Oberflächen sind in verschiedenen Orientierungen in den polykristallinen Körnern der Absorber vorhanden. Der Abgleich der experimentellen mit berechneten Bandstrukturen ist ein Indiz für die Qualität der mit *ab initio*-Methoden ermittelten Materialeigenschaften und des Verständnisses auf Basis dieser Ergebnisse. Schließlich bestimmt die Bandanpassung die elektronischen Transporteigenschaften weshalb ein direkter Zusammenhang mit dem Wirkungsgrad der Solarzellen besteht.

2 Elektronische Eigenschaften der CuInSe₂-basierten Solarzelle

Entscheidend für die Verwendungsmöglichkeiten und Funktionsweise eines Halbleitermaterials in optoelektronischen Bauteilen ist die elektronische Struktur, die in engem Zusammenhang mit der räumlichen Struktur eines Materials steht. Ausgehend von der Chalkopyrit-Struktur sollen in diesem Kapitel die elektronischen Eigenschaften von CuInSe₂ betrachtet werden. Dabei wird explizit auf den ternären Charakter der Chalkopyrite und die sich daraus ergebenden Besonderheiten hinsichtlich des Dotierverhaltens, der Defektphysik und der Toleranz gegenüber Stöchiometrieabweichungen eingegangen. Im Hinblick darauf werden die Funktionsweise der Chalkopyrit-Solarzellen und die sich in diesem Zusammenhang ergebenden aktuellen Fragestellungen diskutiert.

2.1 Chalkopyritstruktur und reziproker Raum

Beginnend mit der Diamantstruktur, die zahlreichen Elementhalbleitern zugrunde liegt, lässt sich die Chalkopyritstruktur durch sukzessives Erweitern der Anzahl der beteiligten Elemente ableiten. In der Diamantstruktur sind sämtliche Atome tetraedrisch mit gleichartigen Atomen koordiniert, es ergibt sich eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur mit zwei-atomiger Basis. Diese geht in die Zinkblende- oder Sphaleritstruktur über wenn zwei Elemente beteiligt sind, und man erhält die Struktur vieler binärer Verbindungshalbleiter der III. und V. bzw. der II. und VI. Hauptgruppe (Abb. 2.1a).

Geht man zu den ternären Verbindungen der Chalkopyritstruktur mit zwei unterschiedlichen Elementen auf den Kationen- *oder* Anionenplätzen über, dann beschreibt diese die energetisch günstigste Anordnung des Kationen- bzw. Anionenuntergitters. Diese Ordnung verdoppelt die ursprünglich kubische Einheitszelle in Richtung der c-Achse und es resultiert eine tetragonal-raumzentrierte Kristallstruktur (Raumgruppe $I\bar{4}2d$) [2]. Im Fall zweier

unterschiedlicher Kationenelemente erfolgt die Bindung der Anionenatome an je zwei der Kationen und führt zur tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle $c \neq 2a$ und der Versetzung der Anionenposition. Betrachtet man die in Solarzellen verwendeten Kupfer-Chalkopyrite, dann ist das zweite beteiligte Kation dreiwertig und das Anion ein Element der VI. Hauptgruppe. Daraus ergeben sich unterschiedliche Bindungslängen zwischen Cu-VI und III-VI und somit eine Abweichung der Anionenposition vom Platz im Zinkblendegitter. In CuInSe₂ ist die tetragonale Verzerrung vergleichsweise schwach, mit den Gitterkonstanten $a = 5.78 \text{ \AA}$ und $c = 11.62 \text{ \AA}$ erhält man $(c/2-a)/a = 0.52 \text{ \%}$ [3].

Natürlich können weitere Polytypen durch Umordnung des Kationenuntergitters realisiert werden. Hier ist besonders CuAu-Struktur zu nennen, die eine minimale energetische Abweichung von der Chalkopyritstruktur von nur 2 meV je Atome aufweist [4].

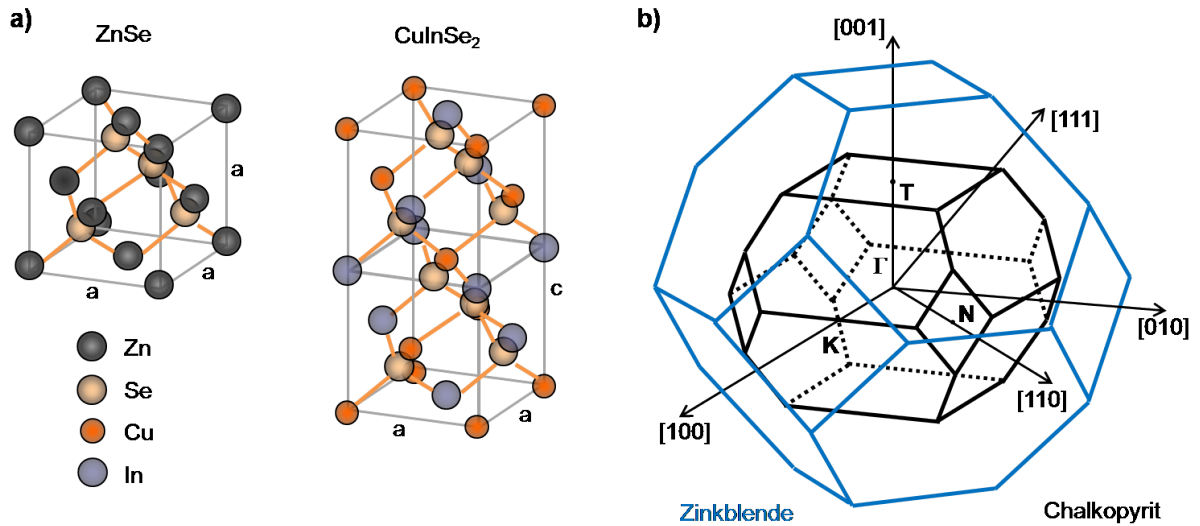


Abb. 2.1: a) Kubische Einheitszelle des Zinkblendegitters und tetragonale Chalkopyritstruktur. b) Die Brillouinzone des kubisch-flächenzentrierten und des tetragonal-raumzentrierten Gitters.

Aus dem tetragonal-raumzentrierten Gitter im Realraum ergibt sich ein tetragonal-flächenzentriertes Gitter im reziproken Raum. Die entsprechende Brillouinzone (BZ), die primitive Einheitszelle des k-Raumes, ist derjenigen des kubisch-flächenzentrierten Zinkblendegitters in Abb. 2.1b gegenübergestellt. Aus der vergrößerten Einheitszelle im Realraum ergibt sich eine verkleinerte Brillouinzone des reziproken Raumes. Ebenfalls abgebildet sind die Koordinaten einiger Hochsymmetriepunkte der reziprokes Raumes in der Nomenklatur nach Poplavnoi *et al.* [5, 6].

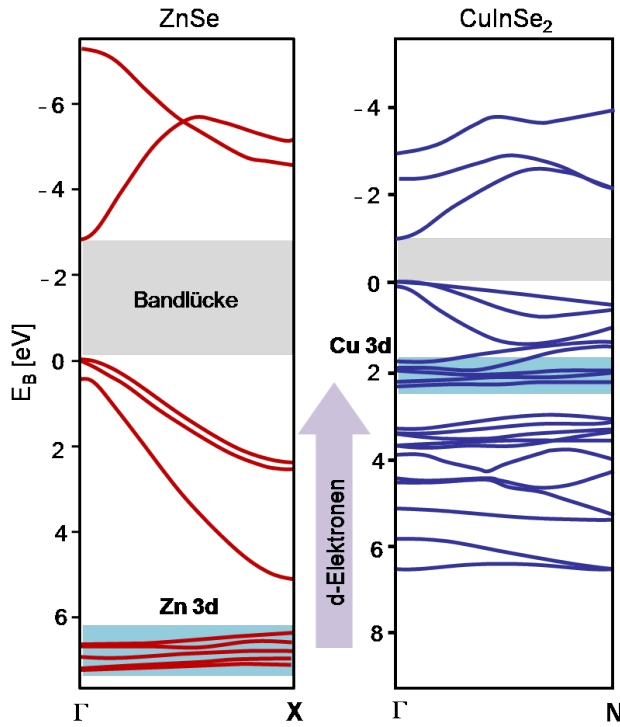


Abb. 2.2: Vergleich der DFT-Bandstrukturen von ZnSe [7] und CuInSe₂ [8]. Die Lage der Cu3d-Elektronen im Chalkopyrit im Bereich der Se4p-Zustände des oberen Valenzbandes bewirkt die p-d-Abstoßung und damit eine Reduktion der Bandlücke.

Der für optoelektronische Anwendungen wesentliche Unterschied in der elektronischen Struktur zwischen elementaren Halbleitern der Gruppe IV und Verbindungshalbleitern vom Zinkblende-Typ ist die direkte Bandlücke der binären und ternären Verbindungen. Damit erhöht sich der Absorptionskoeffizient ($\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für CuInSe₂, $\alpha \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ in Si) und entsprechend weniger Material wird zur Absorption des Sonnenlichts in Solarzellen benötigt. Ein direkter Effekt der Chalkopyritordnung auf die Bandstruktur ist die Aufhebung der Entartung des Valenzbandmaximums durch die Kristallfeldaufspaltung. Diese ist näherungsweise proportional zur tetragonalen Verzerrung. Zusammen mit der Spin-Bahn-Aufspaltung ergeben sich drei Bänder im Bereich des Valenzbandmaximums, die bereits in frühen Bandstrukturanalysen von Shay *et al.* korrekt unterschieden wurden [9, 10].

Entscheidender Unterschied in der elektronischen Struktur der Kupfer-Chalkopyrite (Cu-III-VI₂) und II-VI Halbleiter sind die Kupfer d-Elektronenzustände im Bereich des oberen Valenzbandes [11, 12]. Deren Wechselwirkung mit den p-Elektronen des Anions führt zur *p-d-Abstoßung* der Valenzbandzustände und damit zu einer Verschiebung des oberen Valenzbandes in Richtung des Leitungsbandes (s. Abb. 2.2). Daraus folgt eine Reduktion der Bandlücke zu Werten, die für eine Anwendung in der Photovoltaik interessant sind. Als Beispiel sei hier CuGaSe₂ mit einer Bandlückenenergie $E_g = 1.68 \text{ eV}$ und die analoge binäre Verbindung ZnSe mit $E_g = 2.8 \text{ eV}$ genannt [12].

Betrachtet man das gesamte Cu(In,Ga)(S,Se)₂-System, können durch Bildung von Mischkristallen Bandlücken im Bereich zwischen 1.04 und 2.5 eV realisiert werden, was prinzipiell eine optimale Anpassung an das Sonnenspektrum ermöglicht [13]. Ersetzt man beispiels-

weise in CuInSe₂ Indium durch Gallium führt dies zu einer Aufweitung der Bandlücke.

2.2 Defektphysik der Chalkopyrite

Defekte im ternären System

Der ternärer Charakter der Chalkopyrite erlaubt eine Vielzahl intrinsischer Defekten mit im Vergleich zu binären Halbleitern stark verringerter Bildungsenergie. Die Defektphysik ist auch der Schlüssel zum Verständnis vieler der ungewöhnlichen Eigenschaften wie der starken Abweichungen von der idealen Stöchiometrie und der elektrischen Inaktivität der Defekte [14].

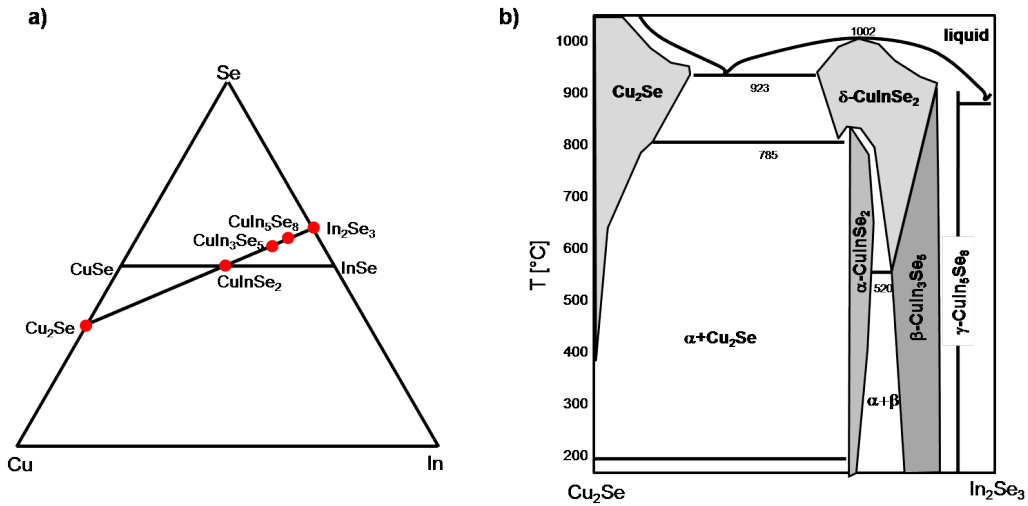


Abb. 2.3: a) Gibbssches Phasendreieck des Systems Cu-In-Se. b) Phasendiagramm der pseudobinären Verbindungsline Cu₂Se-In₂Se₃ (Reproduziert nach [15]).

Im Hinblick auf die Herstellung von CuInSe₂ spielt die relative Konzentration der beteiligten Elemente eine wesentliche Rolle. Im Gleichgewicht bilden sich dabei stabile Phasen aus, wobei gegebenenfalls verschiedene Phasen koexistieren. Jede beliebige Zusammensetzung von Cu, In und Se entspricht einem Punkt im Gibbsschen Phasendreieck (Abb. 2.3a). Die im Zusammenhang mit der Photovoltaik relevanten Verbindungen aus dieser großen Anzahl an Möglichkeiten liegen auf der pseudobinären Verbindungsline Cu₂Se - In₂Se₃, deren Phasendiagramm in Abb. 2.3b ebenfalls abgebildet ist. Die wichtigsten Phasen sind α -CuInSe₂ (Chalkopyritphase), die kupferarmen Defektverbindungen β -CuIn₃Se₅ und γ -CuIn₅Se₈, das

Hochtemperatur-Sphalerit δ -CuInSe₂ (statistische Verteilung der Kationen) und Cu_{2-x}Se im Fall von Kupferüberschuss. Bemerkenswert ist unter anderem der weite Existenzbereich der α -Phase, die für Kupferanteile im Bereich von 24 -24.5% bei Raumtemperatur vorliegt [16]. Kommt es zu größeren Abweichungen von der idealen Stöchiometrie, dann koexistiert die α -Phase CuInSe₂ mit der β -Defektphase (Indiumüberschuss) oder Cu_{2-x}Se (Kupferüberschuss).

Die Erklärung für die außergewöhnliche Stabilität der kupferarmen Defektverbindungen liegt in der Defektphysik. Folgende Punkte sind dabei von Bedeutung und heben CuInSe₂ und die Chalkopyrite allgemein von binären Halbleitern ab [14]:

1. Kupfer ist monovalent und schwach an Selen gebunden. Daher ist die benötigte Energie um eine Kupferfehlstelle V_{Cu} zu bilden viel geringer als diejenige einer Kationenleerstelle in II-VI-Verbindungen.
2. Die Defektbildungsenergien sind nicht konstant sondern hängen beträchtlich von der Position des Fermi-Niveaus und dem chemischen Potential ab. Für bestimmte Positionen des Fermi-Niveaus kann die Defektbildung sogar exotherm werden (vgl. Abb. 2.4).
3. Defektkomplexe sind energetisch günstiger als isolierte Defekte und verändern deren elektrische Aktivität. So ist V_{Cu} ein Akzeptor und In_{Cu} ein Donator, das Defektpaar ($2 V_{Cu} + In_{Cu}$) jedoch elektrisch inaktiv. Dies wird mit einem Ladungsübertrag ($V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}$) erklärt, der zusätzlich die Bildungsenergie der Defekte absenkt.

Die Defektphasen können durch Einsetzen des Defektkomplexes ($2 V_{Cu} + In_{Cu}$) in α -CuInSe₂ konstruiert werden [17]. Die geringe Bildungsenergie des Defektkomplexes unter kupferarmen Bedingungen und dessen elektrische Inaktivität erklären die ungewöhnlichen elektrischen Eigenschaften eines Materials mit hoher Defektdichte.

Dotierung in Chalkopyriten erreicht man hauptsächlich durch intrinsische Defekte. Unter kupferarmen und selenreichen Präparationsbedingungen erhält man p-leitendes Material, was hauptsächlich auf den Akzeptor V_{Cu} zurückzuführen ist. In indiumreicher und selenarmer Atmosphäre ist CuInSe₂ n-leitend, der dominante Defekt ist der Donator V_{Se} [18, 19]. Zu unterscheiden sind die p-Leitung durch V_{Cu} -Dotierung des nah-stöchiometrischem CuInSe₂, die durch ein geringes Kupferdefizit von 1-2% hervorgerufen wird und der schwachen n-

Dotierung der Defektverbindung CuIn₃Se₅, wie sie an der Oberfläche der polykristallinen CuInSe₂-Absorber beobachtet wird [20].

Selbstkompensation

Der Mechanismus der Selbstkompensation wird häufig herangezogen um Dotierungsgrenzen in Halbleitern zu erklären. Besonders Halbleiter mit großer Bandlücke weisen zumeist keine bipolare Leitung auf, d.h. sie können nur entweder n- oder p-dotiert werden [21]. Chalkopyrite sind stark zu Selbstkompensation neigende Halbleiter, der Mechanismus soll hier am Beispiel der n-Dotierung von CuInSe₂ erläutert werden [22, 23].

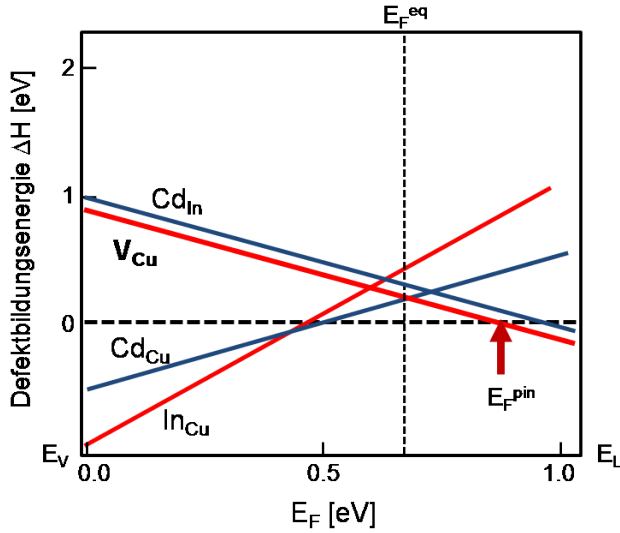


Abb. 2.4: Defektbildungsenergien für die Dotierung von CuInSe₂ mit Cd in Abhängigkeit von der Position des Fermi-Niveaus [24]. Bei der Energie E_F^{pin} setzt die spontane Bildung von V_{Cu} -Defekten ein.

Allgemein beschreibt die Selbstkompensation die Reaktion des Halbleitermaterials auf eine Änderung der Dotierung bzw. der Position des Fermi-Niveaus. Dotiert man CuInSe₂ mit divalenten Kationen um n-Leitung zu erzielen, z.B. durch II_{Cu} ($II=Zn, Cd$), werden Donatorzustände in der Nähe der Leitungsbandkante ausgebildet und das Fermi-Niveau verschiebt sich in Richtung des Leitungsbandes (Abb. 2.5). Im nicht-kompensierten Halbleiter können die Donatorzustände Elektronen in das Leitungsband abgeben ($II \rightarrow II^+ + e^-$). In einem kompensierten Halbleiter wie CuInSe₂ geschieht jedoch folgendes: Wie bereits erwähnt ist die Defektbildungsenergie sehr stark abhängig von der Position des Fermi-Niveaus;

weiterhin ist die Defektbildungsenergie für V_{Cu} in Chalkopyriten aufgrund der schwachen Cu3d-Se4p-Bindung niedrig. Verschiebt sich das Fermi-Niveau in Richtung Leitungsband wird diese Energie weiter verringert bis schließlich die Defektbildung exotherm wird. Dies ist für den Fall der Dotierung mit Cadmium in Abb. 2.4 gezeigt. Dies führt zur spontanen

Bildung der Kupferleerstellen V_{Cu} , die von den Donatoren freigesetzte Elektronen aufnehmen ($V_{Cu} + e^- \rightarrow V_{Cu}^-$). Somit ist es nicht möglich das Fermi-Niveau über die Position an der die Akzeptorzustände spontan gebildet werden hinaus in Richtung des Leitungsbandes zu verschieben. In $CuInSe_2$, dem Material mit der geringsten Bandlücke der Kupferchalkopyrite, wird die maximale Fermi-Energie für kupferreiche Wachstumsbedingungen erreicht und liegt mit $E_F^{max} = E_{LBM} - 0.09$ eV nahe am Leitungsband [25]. Deshalb ist trotz der Selbstkompensation eine n-Dotierung möglich. Für Chalkopyrite mit großer Bandlücke vergrößert sich der Abstand zwischen E_F^{max} und E_{LBM} (0.92 eV in $CuGaSe_2$) weshalb eine n-Dotierung dieser Verbindungen nicht möglich ist [26, 27].

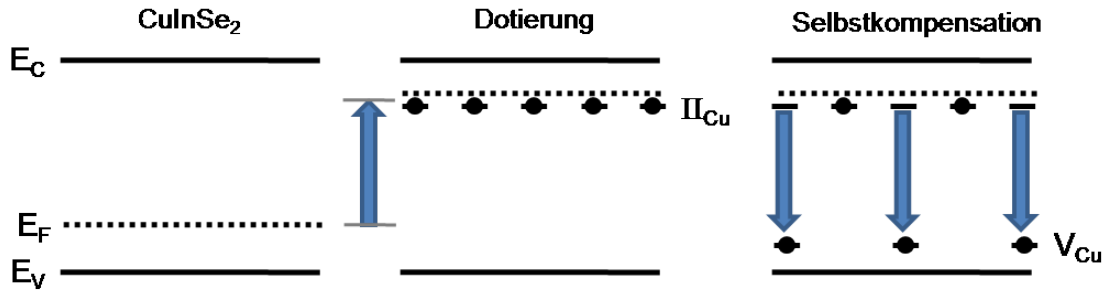


Abb. 2.5: Intrinsisch p-dotiertes $CuInSe_2$. Bei der Dotierung mit Donatoren verschiebt sich das Fermi-Niveau zum Leitungsband hin. Dies führt zur spontanen Bildung von Kupferfehlstellen V_{Cu} welche die Dotierung kompensieren. Damit ist auch die maximale Annäherung des Fermi-Niveaus an das Leitungsband festgelegt. (nach [23])

Aus der wechselseitigen Beeinflussung der Defektbildungsenergien und der Zusammensetzung der Chalkopyrite ergibt sich ein kompliziertes Zusammenspiel von Wachstumsbedingungen, Dotierung und Fermi-Niveau das letztendlich die strukturellen und elektrischen Eigenschaften bestimmt.

2.3 Funktionsweise der Chalkopyrit-Solarzelle

Im vorigen Kapitel wurden die Eigenschaften des Chalkopyrit-Absorbers und speziell des $CuInSe_2$ betrachtet. Nun sollen der Aufbau und die Funktion der CIGS-Solarzellen erläutert werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Grenzfläche zwischen Absorber und Pufferschicht gerichtet. Diese erzeugt das eingebaute elektrische Feld der Solarzelle und ist deshalb der bedeutendste und am meisten untersuchte Heterokontakt in der Chalkopyrit-Solarzelle. Die Anforderungen an die Oberfläche des CIGS-Absorbers und die Pufferschicht

werden ebenfalls diskutiert.

2.3.1 Aufbau der CIGS-Solarzelle

Photovoltaische Zellen mit Cu(In,Ga)Se_2 -Absorber (CIGS) erreichen mittlerweile Wirkungsgrade von 20% im Labormaßstab und sind damit die effizientesten polykristallinen Dünnschichtsolarzellen überhaupt [28]. Diese Rekordzellen sowie die industriell hergestellten Module sind größtenteils wie folgt aufgebaut (s. Abb. 2.6):

- Ein Substrat aus Kalk-Natron-Glas. Während der Chalkopyrit-Abscheidung diffundiert Natrium aus dem Substrat in den Absorber, was die Effizienz der Solarzelle erhöht [29].
- Auf das Glas wird der Rückkontakt aus Molybdän mittels Kathodenzerstäubung aufgebracht.
- Eine ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ dicke, p-leitende Chalkopyritschicht als Absorber.
- Die Pufferschicht ist zumeist eine im chemischen Bad abgeschiedene CdS -Schicht und ca. 50 nm dick.
- Als transparenter Frontkontakt wird i-ZnO/n-ZnO:Al verwendet.

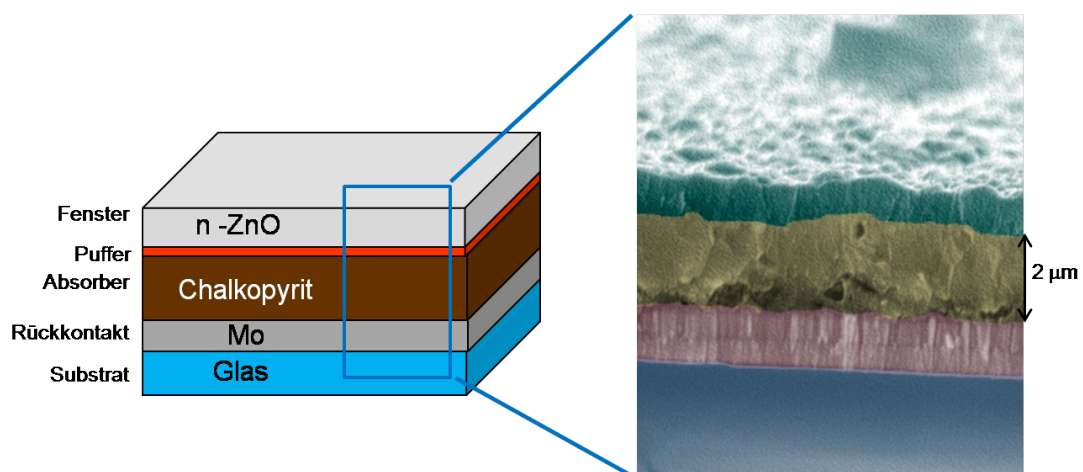


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau der CIGS-Solarzelle und SEM-Aufnahme der Bruchkante einer polykristallinen Dünnschichtzelle.

Obwohl der Effekt der Zugabe von Natrium auf epitaktische CuInSe_2 -Schichten in dieser Arbeit nicht behandelt wird, soll hier kurz der positive Einfluss des Natriums in Solarzellen betrachtet werden. Natrium-haltige Chalkopyrit-Absorber besitzen eine erhöhte Ladungsträgerdichte der Löcher und damit eine verbesserte Leitfähigkeit. Dies wurde mit der Eliminierung von In_{Cu} -Defekten durch Na unter Bildung von Na_{InCu} erklärt [30]. Dieser Mechanismus unterdrückt auch die Bildung der kupferarmen Defektverbindungen, die auf V_{Cu} und In_{Cu} -Defekten basieren. Weitere Effekte des Natriums sind die Erhöhung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors sowie die Verbesserung der Filmmorphologie ([31], Referenzen in [30]).

Herstellung der Absorberschicht

Die Absorberschichten werden zumeist im *3-Stufen-Prozess* [32] hergestellt, dem folgende Annahmen zugrunde liegen. Einerseits sollte die integrale Zusammensetzung des Absorbers leicht kupferarm sein, um p-leitendes Material in der α -Phase (Chalkopyritstruktur, vgl. Kap. 2.2) mit den für die Photovoltaik vorteilhaften elektronischen Eigenschaften zu erhalten. Dagegen wirkt sich das Vorhandensein der sekundären Cu_{2-x}Se -Phase an der Oberfläche während des Wachstums positiv auf die Korngröße und somit auf die Morphologie des Absorbers aus. Zur Herstellung bringt man daher zunächst Indium, Gallium und Selen bei niedriger Temperatur ($T \approx 300^\circ\text{C}$) auf das Substrat auf. Dann werden Kupfer und Selen bei hoher Substrattemperatur ($T \approx 550^\circ\text{C}$) zugeführt bis eine stöchiometrische Zusammensetzung erreicht ist. Schließlich werden noch einmal Indium, Gallium und Selen abgeschieden um eine leicht kupferarme Stöchiometrie zu erhalten [31, 33].

Der Einfluss des Galliums in CuInSe_2

In dieser Arbeit werden epitaktische CuInSe_2 -Proben untersucht - als Absorber in Solarzellen kommt jedoch polykristallines $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ zum Einsatz. Wie bereits in der Einleitung erwähnt und auch im weiteren Verlauf der Arbeit deutlich werden wird, dienen die einkristallinen Proben als Modellsysteme zur Untersuchung grundlegender Eigenschaften der Chalkopyrite und sind für einige der verwendeten experimentellen Techniken unerlässlich. Dagegen wurde der Einfluss des Galliums bisher nicht diskutiert.

Als ternärer Halbleiter mit niedrigen Defektbildungsenergien lässt sich das epitaktische Wachstum von CuInSe_2 weitaus schwieriger kontrollieren als das der binären Halbleiter.

Durch Hinzufügen von Gallium erhält man ein quaternäres System, das sich wiederum noch komplexer verhält. Außerdem macht der zusätzliche Freiheitsgrad den Vergleich mit früheren experimentellen und theoretischen Ergebnissen schwieriger. Gerade die vorhandenen theoretischen Betrachtungen konzentrieren sich jedoch zumeist auf CuInSe₂ als den kanonischen Vertreter der Kupferchalkopyrite, und können zum direkten Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit herangezogen werden.

In welcher Weise wird nun CuInSe₂ durch das Hinzufügen von Gallium verändert?

1. Der entscheidende Punkt ist sicherlich, dass die Bandlücke von CuInSe₂ mit 1.04 eV nicht optimal an das Sonnenspektrum angepasst ist. Theoretischen Überlegungen zu Folge liegt die ideale Bandlücke bei 1.4 eV [34, 1]. Mit den Hinzulegiern von Gallium lässt sich die Bandlücke in Richtung dieses Wertes verschieben, was einen höheren Wirkungsgrad der Solarzelle erwarten lässt. Dementsprechend liegt der Rekord im Labor bei ca. 20% für Cu(In,Ga)Se₂, hingegen für CuInSe₂ nur bei 15.4%. Dieser Wert wird allerdings bereits für Galliumanteile Ga/(Ga+In) von $\approx 20\text{-}30\%$ erreicht, was einer Bandlückenenergie von $\approx 1.15 - 1.2$ eV entspricht. Eine darüber hinausgehende Erweiterung der Bandlücke durch Erhöhung der Galliumkonzentration führt nicht zu einer entsprechenden Vergrößerung der Leerlaufspannung und damit sinkt auch der Wirkungsgrad.
2. Das Hinzufügen von Gallium bewirkt eine Erweiterung des α -Phasenbereichs im Phasendiagramm (Abb. 2.3b). Besonders bei tiefen Temperaturen ist die Chalkopyritphase somit zusätzlich gegen Stöchiometrieabweichungen stabilisiert [16].
3. Es besteht die Möglichkeit die Bandlücke in der Tiefe des Absorbermaterials mittels eines Gradienten in der Galliumkonzentration zu variieren. Eine Erhöhung des Ga-Gehalts in der Nähe des Rückkontaktes bewirkt dort eine Aufweitung der Bandlücke und damit eine optimale Leerlaufspannung [35].

In wie weit sind die für CuInSe₂ gewonnenen Ergebnisse auf Cu(In,Ga)Se₂ mit niedrigem Ga-Gehalt übertragbar?

Viele der hier verwendeten experimentellen Methoden konzentrieren sich auf das CuInSe₂-Valenzband, wie die Messung der Valenzbandstruktur und der Valenzbanddiskontinuitäten. Dieses ist von Kupfer- und Selenzuständen dominiert (vgl. Kap. 5). Das Hinzufügen von

Gallium ändert daran nichts, sondern beeinflusst hauptsächlich die Zustände am Leitungsbandminimum, was unter anderem die Vergrößerung der Bandlücke bewirkt. Auch die Defektphysik betreffend gibt es Gemeinsamkeiten zwischen CuInSe_2 und Cu(In,Ga)Se_2 : V_{Cu} ist ebenfalls der dominierende Akzeptor mit sehr niedriger Bildungsenergie. Defektphasen wie $\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5$ treten ebenfalls auf.

2.3.2 Banddiagramm der CIGS-Solarzelle

Das gängige Banddiagramm (im Gleichgewicht ohne Beleuchtung) der CIGS-Solarzelle im Bereich der Absorber/Puffer-Grenzfläche ist in Abb. 2.7 gezeigt. Die wesentlichen Merkmale sind die Raumladungszone im Bereich der kupferarmen Grenzsicht des Absorbers und die Grenzfläche mit dem Puffer bzw. Fenstermaterial, die hier genauer diskutiert werden sollen:

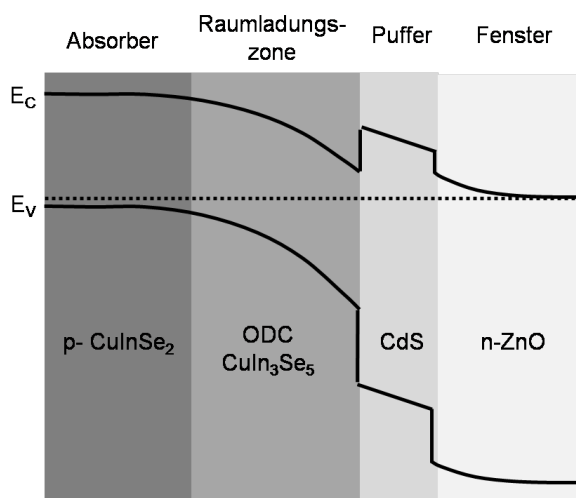


Abb. 2.7: Gängiges Modell des Banddiagramms der CIGS-Solarzelle (nach [31]). In der Nähe zur Pufferschicht weist der Absorber eine Kupferverarmung und eine vergrößerte Bandlücke auf.

1. Kupferverarmung des Absorbers

Der wesentliche Einfluss der Kupferverarmung des Absorbers in der Nähe zur Pufferschicht ist die Verlagerung des p-n-Übergangs (d.h. der Typinversion) von der Grenzfläche in das Volumen des Absorbermaterials (*buried homojunction*). Entfernt man den Bereich in dem die Konzentration der Elektron- und Lochladungen gleich ist, also $n = p$ gilt (sog. Ladungsneutralitätszone), räumlich von der Stelle des Heterokontaktes, an dem die Konzentration der Rekombinationszentren hoch ist, so reduziert sich die Rekombination der Ladungsträger. Dabei erhöht sich der Kurzschlussstrom der Solarzelle [36].

Dieser Vorgang ist natürlich nur möglich, falls der Absorber die Typinversion zulässt. Wie bereits in Kap. 2.2 beschrieben, ist CuInSe_2 wie es in der Solarzelle vorliegt, p-dotiert und lässt eine extrinsische n-Dotierung zu. Die

Defektphase CuIn₃Se₅ ist schwach n-dotiert. Wie in Kap. 6 gezeigt werden wird modifiziert die Grenzflächenbildung mit dem Puffermaterial die Zusammensetzung und den Leitungstyp des Absorbers zusätzlich.

2. Bandanpassung mit der Pufferschicht

Das entscheidende Kriterium für die Auswahl des Puffermaterials ist dessen Leitungsbandanpassung mit dem Chalkopyrit-Absorber, da diese großen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Solarzelle hat. Die besondere Bedeutung der Leitungsbandanpassung erschließt sich bei Betrachtung des Banddiagramms: Die im Absorber erzeugten Elektron-Loch-Paare werden getrennt und zu den Kontakten geleitet. Die Löcher bewegen sich durch den Absorber zum Rückkontakt, während die Elektronen die Grenzflächen an Puffer- und Fensterschicht überwinden müssen. Die möglichen Typen von Bandanpassungen an der Absorber/Puffer-Grenzfläche sind in Abb. 2.8 dargestellt.

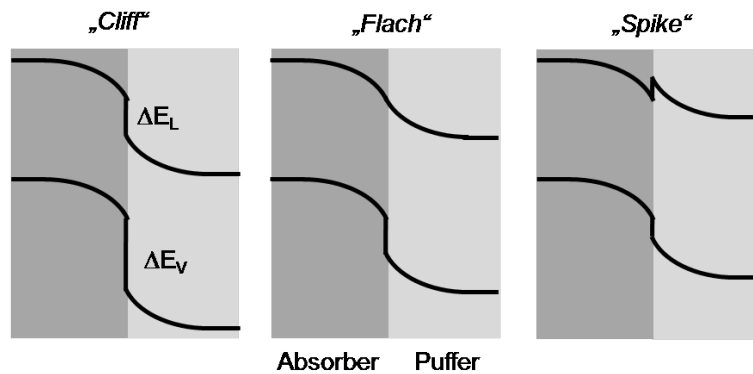


Abb. 2.8: Mögliche Leitungsbandanpassungen an der Absorber/Puffer-Grenzfläche. Nach der in dieser Arbeit verwendeten Konvention entspricht ein *Cliff* einem $\Delta E_L > 0$, die flache Bandanpassung $\Delta E_L = 0$ und der *Spike* $\Delta E_L < 0$.

- Der *Cliff* stellt die ungünstigste Variante dar. Einerseits reduziert er die Klemmspannung und erhöht den Dunkelstrom, andererseits verschiebt sich die Ladungsneutralitätszone zur Grenzfläche, was wiederum die nicht-strahlende Rekombination erhöht.
- Die flache Bandanpassung wird häufig als ideal angesehen, da sie keine Barriere für den Elektronentransport darstellt.
- Die günstigste Konfiguration stellt jedoch der *Spike* dar. Diese Anordnung verschiebt das Fermi-Niveau im Absorber in Richtung des Leitungsbandes und damit auch die

Ladungsneutralitätszone tiefer in den Absorber und verringert damit die Rekombination. Eine nennenswerte Barriere für den Transport der Elektronen, die den Spike beim Transport zum Frontkontakt überwinden müssen, stellt dieser erst oberhalb einer Höhe von ca. 300-400 meV [37]. Die ideale Bandanpassung ist also ein kleiner Spike mit einem Betrag kleiner ≈ 400 meV. Nur ein größerer Spike behindert den Transport der Elektronen zum Frontkontakt und führt zur Reduktion des Wirkungsgrades.

Höchste Wirkungsgrade werden bisher mit einer CdS-Pufferschicht erzielt. Neben der Bandanpassung kommt es bei der Pufferschicht auch auf eine geringe Absorption des Sonnenspektrums, möglichst gute Gitteranpassung mit dem Absorber und den Schutz vor Schäden beim Aufbringen der ZnO-Fensterschicht an. Ein weiterer positiver Effekt wird der Dotierung des Absorbers durch eindiffundierende Cd-Atome zugeschrieben, die wiederum die Typinversion im Absorber begünstigen [38].

Insgesamt ist also die Leitungsbanddiskontinuität die wesentliche Größe zur Beschreibung des Heterokontaktes hinsichtlich der Verwendung in der Solarzelle. Welche sind aber die physikalischen Prinzipien, welche die Bandanpassung bestimmen?

2.4 Bandanpassung an Halbleitergrenzflächen

Bringt man zwei unterschiedliche Halbleitermaterialien in Kontakt, dann nehmen deren elektronische Zustände eine bestimmte energetische Position relativ zueinander ein. Diese energetische Positionierung der Bänder hängt von der *elektronischen Struktur* der Halbleiter ab und wird als Bandanpassung (auch Bandoffset, *band alignment*) bezeichnet. Handelt es sich bei der Grenzfläche um einen abrupten Übergang, bleiben die elektronischen Zustände unverändert und es genügt die Angabe der Valenz- oder der Leitungsbanddiskontinuität, d.h. des energetischen Versatzes der Valenzbandmaxima bzw. Leitungsbandminima der beiden Halbleiter, um die Bandanpassung eindeutig festzulegen. Der Übergang der Bandstrukturen erfolgt auf einer Längenskala von wenigen Angström [39].

Der zweite bedeutende Mechanismus der Grenzflächenbildung ist das Angleichen der Fermi-Niveaus der beiden Halbleiter [40]. Dies geschieht durch die Diffusion von Ladungsträgern, wobei es zur Ausbildung eines Potentialgradienten im Bereich der Kontaktebene kommt. Diese Anreicherung oder Verarmung an Ladungsträgern hat eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zur Folge und ist gleichbedeutend mit einer Bandverbiegung. Größe und Verlauf

der Bandverbiegung sind durch die *Dotierung* der Halbleiter bestimmt. Die Bandverbiegung besitzt eine Ausdehnung von 10 – 100 nm.

Theoretische Konzepte zur Bestimmung der Bandanpassung

Den meisten Modellen zur Bestimmung der Bandanpassung an Halbleitergrenzflächen gemeinsam ist der lineare Ansatz, der jedem Halbleiter ein bestimmtes Energieniveau als Referenz zuordnet. Dieses Referenzniveau nimmt eine bestimmte Lage in der elektronischen Struktur des Halbleiters ein. Im Kontakt kommt es zur Angleichung der Referenzniveaus, wodurch die relative Position der Valenz- bzw. Leitungsbandkanten des Halbleiters festgelegt wird.

Das erste und einfachste Modell ist die *Elektronen-Affinitäts-Regel*, die auf der Schottky-Mott-Regel für Metall-Halbleiterübergänge basiert. Diese verwendet das Vakuumniveau als Referenz, die Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten ergeben sich somit aus der Differenz der Ionisierungsenergien bzw. der Elektronenaffinitäten der beiden Halbleiter. Mit dieser Regel ergeben sich in den meisten Fällen jedoch deutliche Abweichungen zum Experiment [41].

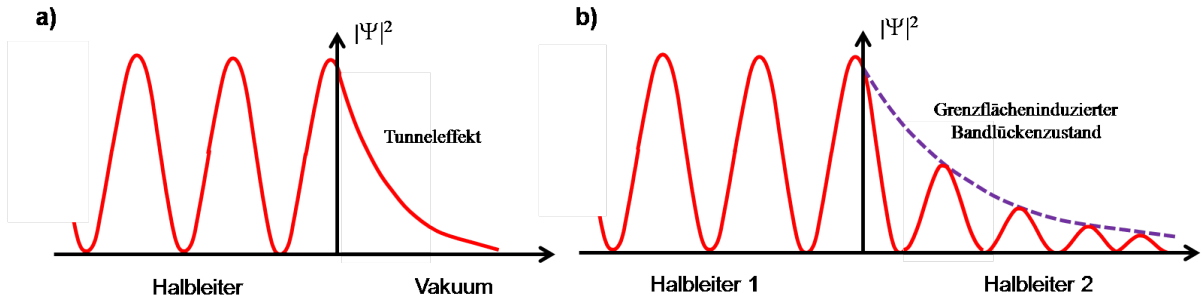


Abb. 2.9: Zusammenhang des quantenmechanischen Tunneffekts und der Grenzflächeninduzierten Bandlückenzustände. Nach [42].

Moderne Ansätze befassen sich detaillierter mit der elektronischen Struktur der Halbleiter an der Grenzfläche und berücksichtigen unter anderem Dipolbeiträge und Zustände in der Bandlücke [43, 44]. Hier soll die Theorie der Grenzflächeninduzierten Bandlückenzustände (IFIGS, *interface-induced gap states*) näher erläutert werden [42, 45]. Der Ausgangspunkt ist der quantenmechanische Tunneffekt. An der Grenzfläche eines Festkörpers zum Vakuum ragen die Wellenfunktionen der Volumenzustände der Elektronen in das Vakuum hinein

und fallen dabei exponentiell ab. Auch an der Kontaktebene zweier Festkörper reichen die elektronischen Zustände über die Grenzfläche hinaus: die Wellenfunktionen im angrenzenden Festkörper sind wiederum exponentiell gedämpft, oszillieren aber (Abb. 2.9). Für die Bandanpassung sind nur die Zustände, die energetisch innerhalb der Bandlücken liegen von Bedeutung. Diese leiten sich von den virtuellen Bandlückenzuständen ab und werden als Grenzflächeninduzierte Bandlückenzustände bezeichnet (IFIGS, *interface-induced gap states*). Sie sind die über die Grenzfläche hinweg reichenden Ausläufer der Wellenfunktionen. Die Bandlückenzustände sind somit an der Grenzfläche lokalisiert. Abhängig von ihrer Position innerhalb der Bandlücke besitzen sie vorrangig einen valenzbandartigen (Donator) oder leitungsbundartigen (Akzeptor) Charakter, die energetische Position des Übergangs zwischen vornehmlich donatorartigen zu akzeptorartigen Zuständen wird Verzweigungspunkt (*branch point energy*) genannt. Die Ladung bzw. Besetzung der grenzflächeninduzierten Zustände hängt von der Lage des Verzweigungspunktes relativ zum Fermi-Niveau ab. Die Bandanpassung ergibt sich aus dem Ladungsausgleich zwischen beiden Materialien und einem Beitrag durch Grenzflächendipole. Somit stellen die Verzweigungspunkte das Referenzniveau dar.

Betrachtet man ausschließlich Grenzflächen zwischen IV, III-V und II-VI-Halbleitern kann der Dipolbeitrag aufgrund der ähnlichen Elektronegativitäten für den Vergleich mit dem Experiment vernachlässigt werden, die Bandanpassung ergibt sich dann direkt aus dem Angleichen der Verzweigungspunkte. Für die Valenzbanddiskontinuität erhält man

$$\Delta E_V \cong \Phi_{bp}^1 - \Phi_{bp}^2 \quad (2.1)$$

wobei Φ_{bp} der energetische Abstand zwischen Verzweigungspunkt und Valenzbandmaximum des jeweiligen Halbleiters ist.

Mit den oben vorgestellten Modellen lassen sich die Bandanpassungen verschiedener Materialien berechnen. Die geeignete experimentelle Methode um diese Modelle zu verifizieren stellt die Photoelektronenspektroskopie dar. Wie in Kap. 3.2.3 erläutert werden wird erlaubt diese die Bestimmung der Lage von Valenzbandkanten und deren relativer Positionierung innerhalb eines Bandanpassungsexperiments.

3 Experimentelle Methoden und Aufbau

In diesem Kapitel wird die verwendete Methode zur Herstellung der epitaktischen CuInSe_2 -Filme sowie deren Analyse hinsichtlich Zusammensetzung, elektronischer Struktur und Morphologie diskutiert. Dabei wird zunächst vor allem auf die zugrunde liegenden physikalischen Prinzipien eingegangen. Einige ausgewählte apparative Aspekte werden zum Abschluss des Kapitels angesprochen.

3.1 Molekularstrahlepitaxie

Verschiedene der hier verwendeten experimentellen Methoden benötigen *einkristalline* Proben mit definierter Orientierung und geordneter Oberfläche. Dies gilt insbesondere für die Bandstrukturmessungen mit winkelaufgelöster und synchrotron-basierter Photoemission, die Bestimmung der Periodizität der Oberfläche und deren Struktur durch Beugung niederenergetischer Elektronen sowie die Rastertunnelmikroskopie. Diesen Analysemethoden gemeinsam ist das Elektron als mit der Probe wechselwirkendes Teilchen, was diese Methoden insgesamt sehr oberflächensensitiv macht (vgl. Kap. 3.2). Eine weitere Anforderung an die Proben ist daher eine absolut kontaminationsfreie Oberfläche. Wie erhält man CuInSe_2 -Proben die diesen Anforderungen genügen?

Bislang ist die Herstellung großer CuInSe_2 -Kristalle, die für die Spaltung im Vakuum geeignet sind schwierig. Die Spaltung ist aber notwendig um eine saubere und definierte Oberfläche zu erhalten. Außerdem ist diese Methode zumeist auf die natürlichen Spaltflächen des Kristalls beschränkt. Im Fall von CuInSe_2 ist dies die (011)-Fläche [46]. Auch die natürliche Wachstumsfläche (112) konnte so erhalten werden [47], die Oberfläche der Hochsymmetrierichtung (001) sind so jedoch nicht zugänglich.

Eine zumindest konzeptionell sehr einfache Methode, um einkristalline, kontaminationsfreie Proben im Ultrahochvakuum zu erhalten ist die Molekularstrahlepitaxie (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE). Es handelt sich dabei um eine Form der Koverdampfung im Vakuum: Die beteiligten Elemente werden aus Effusionszellen verdampft und treffen als gerichteter Strahl von Atomen oder Molekülen auf die Oberfläche eines beheizten Substrats. Das Substrat muss seinerseits ein orientierter Einkristall sein, dessen Ordnung auf die aufwachsende Schicht übertragen wird [48]. Allgemein spricht man Homoepitaxie wenn Substrat- und Depositmaterial übereinstimmen, anderenfalls von Heteroepitaxie. Aufgrund der bereits erwähnten schlechten Verfügbarkeit von CuInSe₂-Substraten, kommt für die Herstellung epitaktischer Proben nur die Heteroepitaxie in Frage.

Die Wahl eines geeigneten Substrats ist entscheidend für Eigenschaften und Qualität der Depositschicht. Das relativen Verhältnisse der folgenden Eigenschaften von Substrat und Deposit beeinflussen das Schichtwachstum:

Wachstumsmodus

Der Wachstumsmodus ergibt sich aus dem Verhältnis der Oberflächenspannungen der beteiligten Materialien. Man unterscheidet zwischen diesen Wachstumsmodi [49]:

1. Frank van der Merwe- oder Lagenwachstum: Hier verhalten sich die Oberflächenspannungen σ von Substrat, Deposit und Grenzfläche wie $\sigma_S = \sigma_D + \sigma_G$. Diese Bedingungen ist exakt nur für die Homoepitaxie erfüllt.
2. Volmer-Weber- oder Inselwachstum: In der Heteroepitaxie gilt im Allgemeinen $\sigma_S \neq \sigma_D + \sigma_G$, und es bilden sich dreidimensionale Keime bzw. Inseln an der Oberfläche.
3. Stranski-Krastanov- oder Mischwachstum: Diese Wachstumsform liegt vor wenn $\sigma_s = \sigma_d + \sigma_g$ erfüllt ist, jedoch ein großer Gitterfehler zwischen Substrat und Depositschicht besteht. Dann ist das initiale Wachstum Lagenwachstum, die zunehmende Verspannung bei dicker werdender Schicht wird durch Bildung von Inseln abgebaut.

Gitterfehlpassung

Von besonderer Bedeutung für die Qualität der Epischicht ist eine möglichst kleiner Gitterfehlpassung $f = \frac{a_S - a_D}{a_D}$. Bei geringem Gitterfehler übernimmt die Schicht die Ordnung des Substrats und wächst verspannt auf. Die Verspannung wird im Laufe des Wachstums bei dicker werdender Schicht durch den Einbau von Fehlstellen abgebaut.

Da das Wachstum bei erhöhten Temperaturen erfolgt ist auch eine Änderung der Gitterfehlanpassung durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Deposit zu berücksichtigen.

Symmetrieanpassung

Ein weiteres Kriterium ist die Symmetrieanpassung, also die aus der jeweiligen Symmetrie des Substrat- und Depositvolumenmaterials resultierende Symmetrie der Epischicht [50]. Dabei sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Gleiche Symmetrie der abgeschiedenen Depositschicht und des Volumendepositmaterials. Das Deposit wächst einkristallin auf, man spricht von dreidimensionalem epitaktischem Wachstum.
2. Die Depositschicht besitzt verglichen mit dem Volumenmaterial eine ∞ -zählige Drehachse. Die Depositschicht wächst dann nur in der kristallographischen Richtung der ∞ -zähligen Drehachse geordnet auf, in der Ebene senkrecht dazu sind die Orientierungen des Deposits statistisch verteilt.
3. Die Depositschicht besitzt eine n -zählige Drehachse, die durch die Symmetrie der Substratoberfläche vorgegeben ist. Das Substrat induziert also bestimmte Vorzugsorientierungen des Deposits, man spricht von eindimensionalem epitaktischen Wachstum.

Aufgrund der tetraedrischen Koordination der Atome sind Zinkblende- und Chalkopyritstruktur ähnlich, und es lassen sich korrespondierende Flächen und Richtungen für die unterschiedlichen Kristallstrukturen definieren. Verwendet man, wie in dieser Arbeit geschehen, Zinkblende-Halbleiter als Substrate für das epitaktische Wachstum von Chalkopyriten, so ist die Symmetrieanpassung zu beachten: aus den korrespondierenden, niedrig indizierten Flächen ergeben sich die in der Tabelle zusammengefassten Epitaxierelationen. Die unterschiedlichen Symmetrien der Punktgruppen ergeben abhängig von der Kristallrichtung dreidimensionales oder eindimensionales epitaktisches Wachstum.

Substrat {hkl}	Symmetriegr.	Deposit {hkl}	Symmetriegr.	Art der Epitaxie
100	mm	100, 001	2, mm	1D, 3D
110	m	110, 102	m, 1	3D, 1D
111	3m	112	m	1D

Das Prinzip der Symmetrieanpassung soll hier am Beispiel des Chalkopyrit-Wachstums auf einem Zinkblende(100)-Substrat erläutert werden. Liegt die c -Achse der Chalkopyritschicht in der Ebene der Substratoberfläche, so sind wegen der niedrigeren Symmetrie des Chalkopyrits zwei um 90° rotierte Orientierungen möglich, man erhält also eindimensionales Wachstum. Orientiert sich die c -Achse dagegen senkrecht zur Oberfläche stimmen die Symmetrien überein und man erhält dreidimensionales Wachstum (vgl. auch Kap. 4.8).

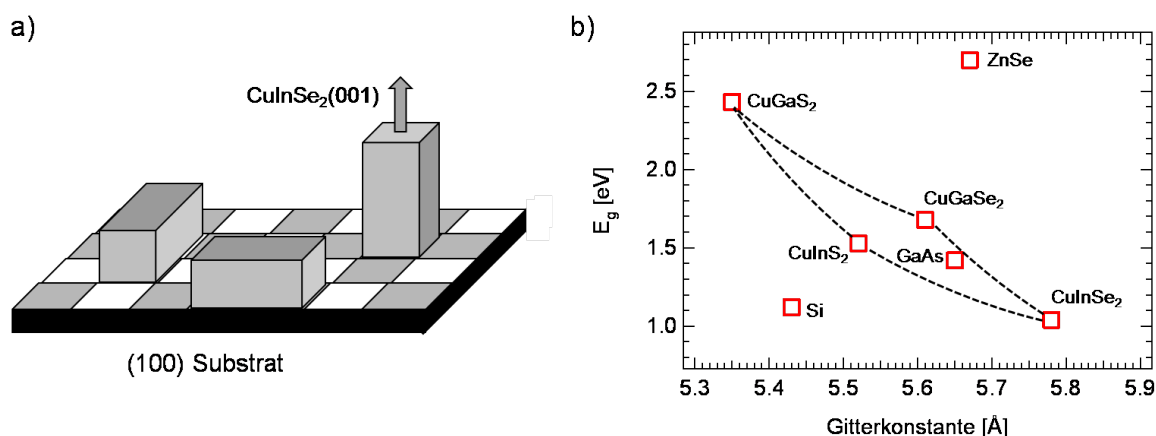


Abb. 3.1: a) Mögliche Orientierungen des CuInSe₂ bei epitaktischem Wachstum auf einem GaAs(100)-Substrat. Wächst CuInSe₂ mit der (001)-Oberfläche auf, ist die Symmetrie der Substrat- und Depositoberflächen gleich und man erhält dreidimensionales Wachstum. Liegt die [001]-Achse des Chalkopyrits dagegen in der Ebene der Oberfläche bilden sich Rotationsdomänen. b) Gitterkonstanten und Bandlücken einiger ausgewählter Chalkopyrite und Halbleiter in Zinkblendestruktur.

Vizinalflächen

Die niedrigere Symmetrie der Chalkopyrite verglichen mit Zinkblendesubstraten führt in einigen Fällen zu eindimensionalem Wachstum, also zur Ausbildung von Rotationsdomänen. Um diesen Effekt zu unterdrücken können als Substratoberflächen sogenannte Vizinalflächen der oben vorgestellten, niedrig indizierten Flächen verwendet werden. Die Vizinalflächen weisen eine geringe Fehlorientierung von wenigen Grad gegenüber einer bestimmten Oberflächenorientierung auf. Daraus ergibt sich eine gestufte Substratoberfläche mit veränderter Wachstumsdynamik: Die Nukleation von Atomen an Stufenkanten ist energetisch bevorzugt. Daraus ergibt sich für eindimensionales Wachstum eine bevorzugte Orientierung und die Unterdrückung der davon abweichenden Domänen.

Substrattemperatur

Die Substrattemperatur ist der bedeutendste Prozessparameter beim epitaktischen Wachs-

tum. Sie beeinflusst sämtliche der im Filmwachstum involvierten Vorgänge an der Substratoberfläche, die hier kurz genannt werden sollen:

- Adsorption und Desorption
- Oberflächendiffusion
- Nukleation
- Filmwachstum

Detaillierte Beschreibungen der Physik dieser Vorgänge finden sich in der Literatur [51]. An dieser Stelle soll nur kurz auf den Zusammenhang zwischen Wachstumstemperatur und Verspannungen eingegangen werden: In der Heteroepitaxie wächst der Film in der Regel verspannt auf. Der Einbau von Fehlstellen während des Wachstums führt zu zusätzlichen Verspannung. Dieser Effekt reduziert sich bei Erhöhung der Substrattemperatur. Gleichzeitig nimmt die Verspannung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung mit der Substrattemperatur zu.

3.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) zählt neben der Augerelektronenspektroskopie zu den wichtigsten Techniken zur chemischen Analyse von Festkörperoberflächen. Neben der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse (ESCA) in der konventionellen PES können durch Variation der Technik auch Tiefenprofile der Elementkonzentrationen, Valenzbandstrukturen (ARPES) und in einem neueren Verfahren beispielsweise auch die elektronischen Eigenschaften von Flüssigkeiten analysiert werden [52].

3.2.1 Physikalische Grundlagen

Das Prinzip der PES ist die strahlungsinduzierte Emission gebundener Elektronen aus dem zu untersuchenden Material. Verlässt das Elektron den Festkörper ohne inelastische Streuung, so ist die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper (E_B) durch der Energieerhaltung mit der kinetischen Energie (E_{kin}) des Photoelektrons verknüpft:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi, \quad (3.1)$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Frequenz des anregenden Photons und ϕ die Austrittsarbeit des Materials ist. In der PES verwendet man monochromatische Strahlung bekannter Energie um von der gemessenen kinetische Energie der Elektronen auf deren Bindungsenergie zu schließen. Die Emission aus den Rumpfniveaus der in der Probe vorhandenen Atome ergibt für jedes Element ein charakteristisches Linienspektrum und damit Aufschluss über die qualitative Zusammensetzung. Dieses Spektrum ist exemplarisch für CuInSe_2 in Abb. 3.2 gezeigt. Die quantitative Analyse der Elementkonzentrationen ergibt sich aus den Intensitäten der Photoemissionslinien. Der beobachtbare Bereich des Elektronenspektrums ist durch die Energie der anregenden Strahlung gegeben. Zur Anregung der Elektronen aus Rumpfniveaus wird daher Röntgenstrahlung benötigt, man spricht von röntgeninduzierter Photoemission (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*). Ist man am Valenzbandspektrum interessiert, empfiehlt sich wegen der Erhöhung von Auflösung und Wirkungsquerschnitt die Verwendung von UV-Strahlung (UPS).

Der Zusammenhang der elektronischen Zustände im Festkörper mit dem Photoemissionsspektrum ist in Abb. 3.3a gezeigt. Bei der Messung des Spektrums mit dem Elektronenanalysator (vgl. Kap. 3.4.2) werden Probe und Analysator in elektrischen Kontakt gebracht und die Fermi-Niveaus gleichen sich an. Das gemessene Spektrum verschiebt sich daher um die Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Analysator ($\phi_A - \phi_P$), weshalb eine Kalibrierung der Energieskala des Analysators erforderlich ist [53].

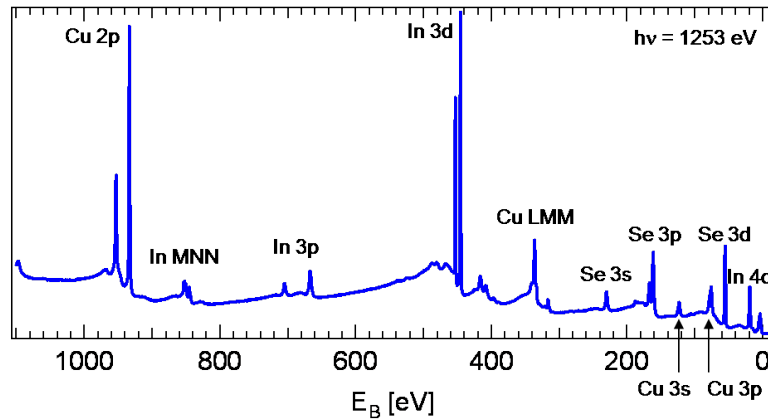


Abb. 3.2: Mit Synchrotronstrahlung gemessenes XP-Übersichtsspektrum einer nahstöchiometrischen CuInSe_2 -Probe ($\text{Cu/In} = 1.2$, $(\text{Cu+In})/\text{Se} = 1.38$).

Drei-Stufen-Modell

Der Photoemissionsprozess kann vereinfacht im Drei-Stufen-Modell beschrieben werden [54]. Dabei werden die optische Anregung des Elektrons im Festkörper, sein Transport zur Oberfläche und der Austritt ins Vakuum als aufeinanderfolgende, unabhängige Vorgänge beschrieben. Trotz seines rein phänomenologischen Charakters ist das Modell für die Beschreibung der Photoemission äußerst nützlich und führt in die relevanten Mechanismen des Prozesses ein.

1. Optische Anregung des Elektrons im Festkörper

Die Anregung der Photoelektronen erfolgt von einem Anfangszustand $|\psi_i\rangle$ in einen der möglichen Endzustände $|\psi_f\rangle$ durch ein elektrisches Strahlungsfeld mit dem Vektorpotential \mathbf{A} [55]. Die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Vorgang wird quantenmechanisch mit *Fermi's Golden Rule* beschrieben:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\psi_f|\hat{H}|\psi_i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.2)$$

Die Wechselwirkung mit dem Photon wird als Störung in 1. Ordnung behandelt. Unter Verwendung der Dipolnäherung, wobei die Wellenlänge groß gegenüber dem Abstand der Atome ist und somit $\nabla\mathbf{A} = 0$ gesetzt werden kann, ergibt sich für den Störungsoperator

$$\hat{H} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{A}\mathbf{p} + \mathbf{p}\mathbf{A}) = \frac{e}{mc} \mathbf{A}\mathbf{p}, \quad (3.3)$$

wobei die Eichung $\Phi = 0$ für das skalare Potential und $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = -i\hbar\nabla\mathbf{A}$ verwendet wurden. Die Photoemissionsintensität bei einer bestimmten kinetischen Energie E_{kin} und Wellenvektor \mathbf{k} ist proportional zur Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aller Anfangs- und Endzustände:

$$I(E_{kin}, \mathbf{k}) \propto \sum_{i,f} |\langle\psi_f|\hat{H}|\psi_i\rangle|^2 \delta(E_{kin} + E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - h\nu) \quad (3.4)$$

Für eine weiterführende Analyse wird die Wellenfunktion des Endzustandes $|\psi_f\rangle$ in die Wellenfunktion des Photoelektrons $|\phi_f^{\mathbf{k}}\rangle$ und des angeregten $(N-1)$ -Teilchenzustandes $|\psi_f^{N-1}\rangle$ des Festkörpers faktorisiert. Dies wird als *sudden approximation* bezeichnet, da hier eine mögliche Wechselwirkung des Photoelektrons mit den übrigen Elektronen des Festkörpers vernachlässigt wird.

Letztendlich stellt das Drei-Stufen-Modell aber nur eine Näherung des Photoemis-

sionsprozesses dar. Eine vollständig korrekte Beschreibung ermöglichen Ein-Schritt-Modelle, die den gesamten Prozess von der Anregung bis zur Detektion des Elektrons als einen kohärenten Vorgang betrachten. Dies ist aufgrund der Komplexität des Photoemissionsprozesses sehr aufwändig.

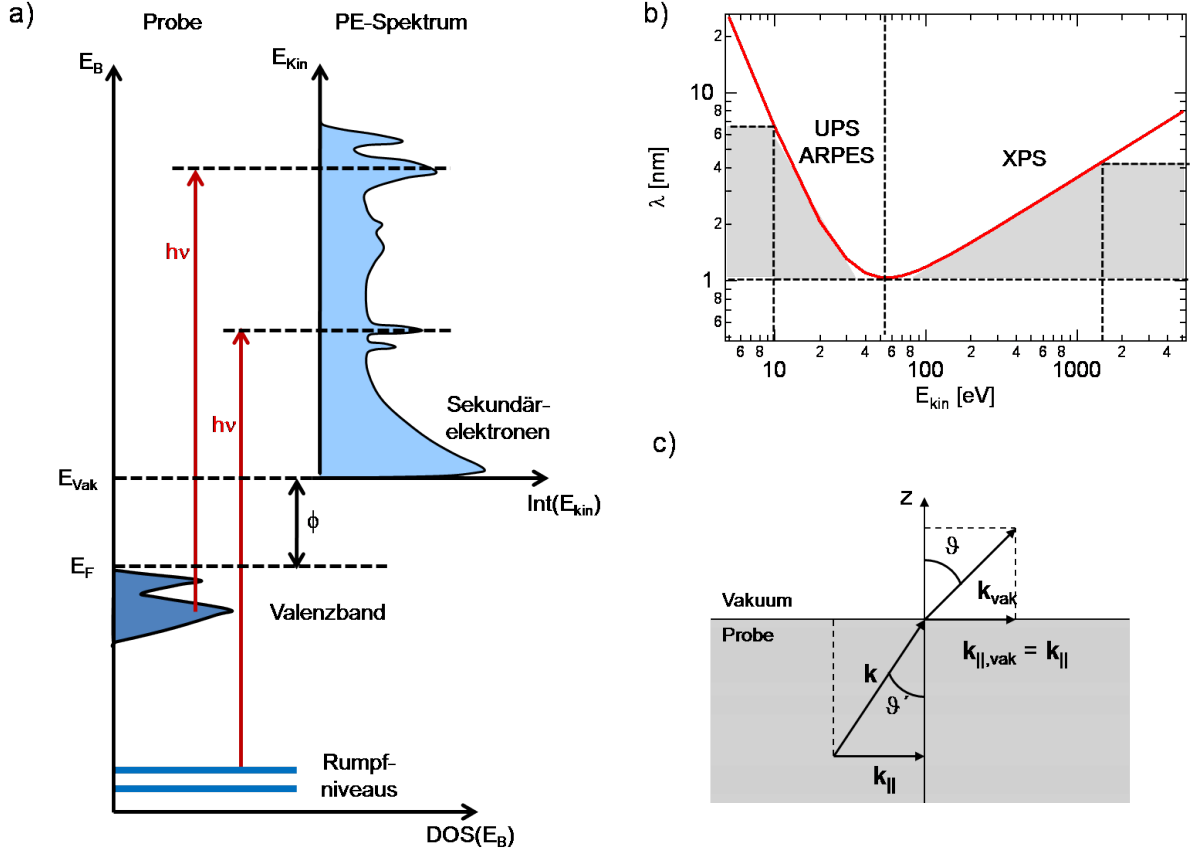


Abb. 3.3: a) Zusammenhang zwischen den elektronischen Zuständen der Probe und dem Photoelektronenspektrum. b) Mittlere freie Weglänge der Elektronen in CuInSe₂ nach [56] in dem für verschiedene PES-Techniken relevanten Bereich der kinetischen Energie. c) Brechung der Elektronen an der Kristalloberfläche beim Austritt ins Vakuum. Die Impulskomponente parallel zur Oberfläche bleibt erhalten.

2. Transport zur Oberfläche

Der Transport des Photoelektrons an die Oberfläche und deren Austrittstiefe ist durch die mittlere freie Weglänge (IMFP, *inelastic mean free path*) λ der Elektronen im Kristall gegeben. Dieser ist als die mittlere Distanz zwischen zwei inelastischen Streuprozessen definiert. Wichtigster Streuprozess ist die Elektron-Elektron-Streuung. Inelastisch gestreute Elektronen verlieren einen Teil ihrer kinetischen Energie und treten im Photoemissionsspektrum im weitgehend strukturloser Untergrund der Sekundär-

elektronen auf. Da nur solche Elektronen für die PES-Analyse verwendbar sind, die ohne Streuung den Festkörper verlassen, gibt der IMFP die Informationstiefe in der PES vor. Empirisch findet man für den IMFP bei Änderung der kinetischen Energie der Elektronen einen für alle Festkörper ähnlichen Verlauf, der als universelle Kurve bezeichnet wird. Die Daten wurden von Seah und Dench zusammengetragen und in folgender Formel zusammengefasst [57]:

$$\lambda_m(E_{kin}) = \frac{A}{E_{kin}^2} + B\sqrt{a_m E_{kin}} \quad (3.5)$$

λ_m entspricht hier dem IMPF in Monolagen und a_m ist die Dicke einer Monolage des jeweiligen Materials. In anorganischen Verbindungen wie sie in dieser Arbeit untersucht werden betragen die Konstanten $A = 2170 \text{ eV}^2$ und $B = 0.72(\text{nm eV})^{-1/2}$. Typische Informationstiefen in der PES liegen im Bereich von 0.5 - 3 nm. Um eine erhöhte Volumenssensitivität zu erhalten, können Photonen im harten Röntgenbereich zur Anregung verwendet werden.

3. Austritt ins Vakuum

Um den Festkörper zu verlassen muss die Komponente der kinetischen Energie der Elektronen senkrecht zur Oberfläche größer als die Potentialbarriere sein um diese zu überwinden. Verwendet man für den Endzustand im Festkörper die Näherung der Dispersion freier Elektronen, so sind die Parabeln der Elektronen in und außerhalb des Festkörpers um das innere Potential $V_0 = \phi + E_0$ verschoben. Bei Durchtreten der Oberfläche bleibt der Impuls in der Ebene $k_{||}$ erhalten, was effektiv ein Brechungsgesetz ergibt.

$$k_{f||} = \sin \vartheta \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} = \sin \vartheta' \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_f - E_0)} \quad (3.6)$$

3.2.2 Analyse der Spektren

Photoemission: Anfangs- und Endzustand

An dieser Stelle soll das Verhältnis zwischen der mit PES gemessenen Bindungsenergie E_B und der energetischen Lage des Elektrons im Festkörper betrachtet werden [53]. Die in Gl. 3.1 enthaltene Bindungsenergie entspricht gerade der Differenz zwischen der Energie des

(N-1)-Elektronen-Endzustandes und des N-Elektronen-Anfangszustandes:

$$E_B = E_f(N-1) - E_i(N) \quad (3.7)$$

Findet während des Photoemissionsprozesses keine Relaxation der elektronischen Zustände statt, so entspricht die gemessene Bindungsenergie gerade der negativen Bindungsenergie des ionisierten Ein-Elektron-Zustandes $\epsilon_{\mathbf{k}}$ (*frozen orbital approximation*, auch Koopmanns Theorem):

$$E_B = -\epsilon_{\mathbf{k}} \quad (3.8)$$

Diese Annahme ist jedoch nicht zutreffend und als Reaktion auf den in der Photoionisation entstandenen Lochzustand findet eine Umordnung der Elektronen des ionisierten Atoms und der umliegenden Atome statt. Die damit einhergehende Energieabsenkung wird als Relaxierungsenergie bezeichnet. Die so zustande kommende Abweichung der gemessenen Bindungsenergie von der Bindungsenergie des Grundzustandes bezeichnet man als *Endzustandseffekt*, der eine intrinsische Eigenschaft der Photoemission ist.

Energieverschiebungen können ihren Ursprung auch in den Eigenschaften des *Anfangszustandes* haben. Die Ursache dieser Verschiebungen liegt nicht im Mechanismus der Photoemission begründet, sondern in der Energieverschiebung der Elektronenniveaus im Grundzustand, also vor der Entfernung eines Elektrons. Diese *chemische Verschiebung* kommt durch unterschiedliche chemische Umgebung und Bindungen zustande. Abhängig vom chemischen Bindungspartner ändert sich die Ladungsdichte um das jeweilige Atom, was aufgrund veränderter Abschirmung eine Verschiebung der kernnahen Energieniveaus zur Folge hat.

Auswertung der Rumpfniveauspektren

Um die Bindungsenergie und die Intensität (entspricht dem Flächeninhalt der Photoemissionslinie) der kernnahen Elektronenniveaus aus den Photoemissionsspektren zu ermitteln, wird die Form der Photoemissionslinie mit einer Fitfunktion modelliert. Dazu benötigt man einen theoretischen Ansatz um die Spektren zu beschreiben. Zunächst müssen der Sekundärelektronenuntergrund und gegebenenfalls die Satellitenlinien aus den Daten entfernt werden. Ein wegen seiner Einfachheit weit verbreitetes Modell für die Verteilung der Sekundärelektronen ist der Shirley-Untergrund [58]. Hier wird angenommen, dass die Zahl der Sekundärelektronen bei einer bestimmten kinetischen Energie proportional zur Gesamtzahl

der Photoelektronen mit höherer kinetischer Energie ist.

Satellitenlinien im Photoemissionsspektrum treten bei Verwendung nicht-monochromatisierter Photonenquellen im Labor auf, nämlich Röntgenröhren und UV-Gasentladungslampen. Diese emittieren neben ihrer Hauptlinie weitere Photonen diskreter Energie, die verglichen mit der Hauptlinie zu höherer Energie verschoben sind und eine geringere Intensität aufweisen. Die Satellitenlinien erzeugen jeweils ein eigenes Photoemissionsspektrum das gegenüber der Hauptlinie zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und diesem überlagert ist. Sind die relativen Intensitäten von Haupt- und Satellitenlinien bekannt, können die Satellitenspektren vom Hauptspektrum näherungsweise abgezogen werden.

Die Breite der Photoemissionslinie nach der Entfernung der Satelliten und des Sekundärelektronenuntergrundes wird von der Lebensdauer des Lochzustandes und der experimentellen Auflösung bestimmt. Die energetische Verbreiterung aufgrund der begrenzten Lebensdauer ergibt sich aus der Heisenbergschen Unschärferelation:

$$\Gamma_L = h/\tau \quad (3.9)$$

wobei τ die Lebensdauer des Lochzustandes ist. Aus der Lebensdauerverbreiterung ergibt sich für die Photoemissionslinie ein Lorentzprofil. Für ein gegebenes Element ist Γ der inneren Schalen typischerweise größer als für die äußeren Schalen. Der Lebensdauerverbreiterung überlagert ist die instrumentelle Auflösung. Diese setzt sich aus der Linienbreite der anregenden Strahlung und der Auflösung des Elektronenanalysators zusammen und wird zumeist mit einer Gaussförmigen Verbreiterung beschrieben. Nimmt man diese Effekte zusammen erhält man für die Photoemissionslinie die Faltung einer Gauss- und einer Lorentzkurve, ein sogenanntes Voigtprofil [54].

Für Rumpfniveaus mit Bahndrehimpuls $l > 0$ ist die Entartung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben. Die Intensitätsverhältnisse der Doublets ergeben sich aus der Multiplizität der beiden möglichen Spinorientierungen. Die Multiplizität für den Gesamtdrehimpuls j beträgt $(2j + 1)$, wobei j die Werte $j = |l \pm 1/2|$ annehmen kann, das Verhältnis der Doublets ist also abhängig vom Bahndrehimpuls $I(\uparrow)/I(\downarrow) = (l + 1)/l$.

Bestimmung der Elementkonzentration

Die Auswertung hinsichtlich der Konzentration der vorhandenen Elemente C_i verlangt eine genaue Kenntnis der Beiträge zur Photoemissionsintensität. Weiterhin berücksichtigt wer-

den muss der Photoionisationsquerschnitt $\sigma_{nl}(h\nu)$ (PICS, *photoionization cross section*), der sich aus der Anregungswahrscheinlichkeit (Gl. 3.2) des betrachteten Anfangszustandes mit der gewählten Photonenenergie ergibt. Ferner nimmt man eine homogene Abdämpfung der Elektronen im Material an. Für Elektronen aus der Tiefe x erhält man die Lambert-Beer-Gleichung: $I(x) = I_0 \exp \frac{-x}{\lambda \cos \vartheta}$ [56], wobei $\lambda = \lambda(E_{kin})$ die mittlere freie Weglänge (IMFP, s. Kap. 3.2.1) und ϑ der Austrittswinkel ist. Die geringe freie Weglänge der Elektronen kann verwendet werden um die Dicke abgeschiedener Schichten im nm-Bereich zu bestimmen. Betrachtet man ein Volumenelement der Breite dx im Abstand x zur Oberfläche erhält man für die Photoemissions-Intensität [59]:

$$dI_{nl} = I_0 \cdot \sigma_{nl}(h\nu) \cdot T(E_{kin}) \cdot C_i(x) \cdot \lambda(E_{kin}) \cdot e^{-x/\lambda(E_{kin}) \cdot \cos \vartheta} dx \quad (3.10)$$

Hier ist I_0 die Intensität der anregenden Strahlung, $T(E_{kin})$ ist die Transmissionsfunktion des Analysators und ϑ der Emissionswinkel des Elektrons. Für eine homogene Probe mit einer tiefenunabhängigen Konzentration des Elements i gilt $C_i(x) := C_i$ und man erhält:

$$I_{nl} = I_0 \cdot \sigma_{nl}(h\nu) \cdot T(E_{kin}) \cdot C_i \cdot \lambda(E_{kin}) \cdot \cos \vartheta \quad (3.11)$$

Die absolute Bestimmung der Konzentration eines spezifischen Elements ist mit dieser Gleichung möglich, setzt jedoch eine genau Kenntnis der eingehenden Faktoren voraus. Betrachtet man das Konzentrationsverhältnis zweier Elemente vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{I_{nl}^1}{I_{nl'}^2} \cdot \frac{S_{nl}^1(h\nu)}{S_{nl'}^2(h\nu)} \quad (3.12)$$

wobei $S_{nl} = \sigma_{nl}(h\nu) \cdot \lambda(E_{kin}) \cdot T(E_{kin})$ der relative Sensitivitätsfaktor für ein bestimmtes atomares Niveau ist. Dieser kann experimentell oder theoretisch bestimmt werden und ist in verschiedenen Tabellen verfügbar [60]. Aufgrund der in Kap. 4.3 geschilderten Ergebnisse wurden die Sensitivitätsfaktoren aus [61] verwendet die in folgender Tabelle wiedergegeben sind.

Photoemissionslinie	PICS [62]	S_{nl} [61]	λ [nm] MgK α
Cu 2p _{3/2}	0.3563	3.547	2.00
In 3d _{5/2}	0.3010	4.359	3.18
Se 3d	0.055	0.853	3.87

Auger-Prozess

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) stellt eine eigenständige experimentelle Methode dar, um die chemische Zusammensetzung an Festkörperoberflächen zu analysieren [63]. Der Auger-Prozess wird hier mittels eines Elektronenstrahls angeregt (Energie im keV-Bereich), der einen kernnahen Lochzustand erzeugt (Energieniveau E_1). Der angeregte Zustand relaxiert indem ein Elektron aus einer äußeren Schale (E_2) das Loch auffüllt, wobei die frei werdende Energie zur Emission des Auger-Elektrons aus dem Niveau E_3 verwendet wird. Die Energie des Auger-Elektrons entspricht näherungsweise $E_{kin}^{123} = E_2 + E_3 - E_1$, und es ergibt sich ein für jedes Element spezifisches Spektrum von kinetischen Energien der emittierten Elektronen. Der Augerprozess wird jedoch unweigerlich auch durch XPS in Gang gesetzt, da hier durch Röntgenstrahlung kernnahe Lochzustände erzeugt werden. Das Auger-Elektronen-Spektrum ist daher natürlicherweise im Photoemissionsspektrum enthalten.

Die Auger- und Photoelektronen können nun herangezogen werden, um die chemische Bindung eines Elements zu analysieren. Dabei kombiniert man die charakteristischen Größen der Photoelektronen (Bindungsenergie E_B^{nl}) und der Auger-Elektronen (Kinetische Energie E_{kin}^{ABC}) zum modifizierten Auger-Parameter α [61]:

$$\alpha = E_B^{nl} + E_{kin}^{ABC} \quad (3.13)$$

Besonders in Halbleitern ist dieser Parameter nützlich, da durch die Verwendung einer kinetischen und einer Bindungsenergie die Einflüsse konstanter Verschiebungen im Spektrum aufgrund von Dotierungen aufgehoben werden. Übrig bleibt die kombinierte chemische Verschiebung beider Energiewerte.

3.2.3 Photoemission an Halbleiterober- und -grenzflächen

Welche Besonderheiten sind bei der Photoemission an Halbleiteroberflächen zu beachten? Im Gegensatz zu Metallen ist die Position des Fermi-Niveaus nicht fest, sondern es sind Verschiebungen der Lage innerhalb der Bandlücke aufgrund der Dotierung und Bandverbiegung möglich. Da das Fermi-Niveau jedoch die Referenz für die Bindungsenergie darstellt, verschiebt sich dabei die energetische Lage des gesamten Photoemissionsspektrums. Zusätzlich kann die Oberflächenbandverbiegung von der Beleuchtung der Probe beeinflusst

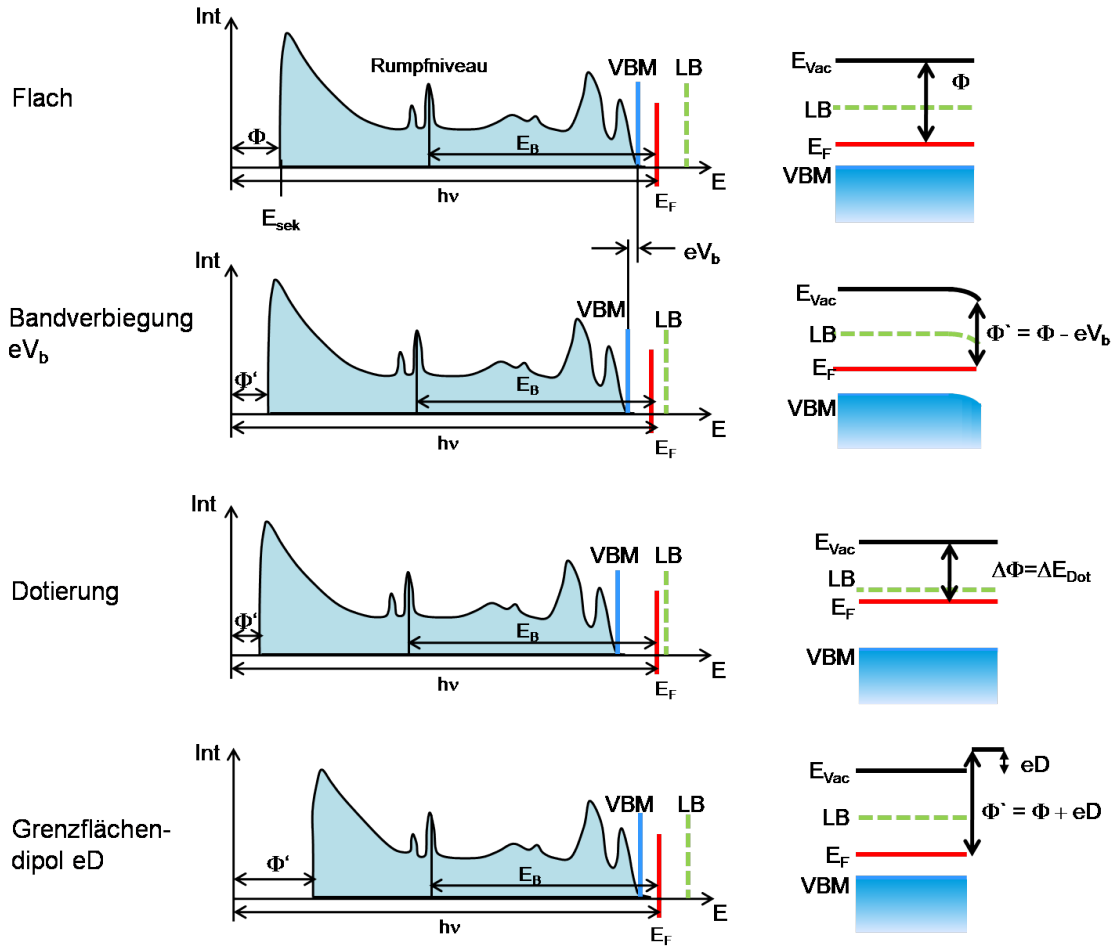


Abb. 3.4: Einfluss der Dotierung, Bandverbiegung und Dipolen an Halbleiteroberflächen auf Photoemissionsspektren. Nach [64].

sein [65].

Das Spektrum eines Halbleiters ohne Bandverbiegung (Flachbandsituation) ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Energiedifferenz zwischen dem Valenzbandmaximum (VBM) und den Rumpfniveaus ist, genau wie der Abstand zwischen Fermi- und Rumpf-Niveaus in Metallen, eine für den jeweiligen Halbleiter charakteristische Größe. Bei einer Variation der Oberflächenpotentiale verschieben sich VBM und Rumpfniveaus gleichmäßig. Die Lage der Rumpfniveaus wird mit der im vorigen Kapitel beschriebenen Fitprozedur bestimmt. Die einfachste und daher oft angewandte Methode um die energetische Position der Valenzbandkante zu ermitteln ist die lineare Extrapolation der vorderen Emissionskante des Valenzbandes zur Untergrundintensität [66]. Aufwändigere Verfahren berücksichtigen die experimentelle Verbreiterung der Spektren durch die Auflösung bei der Bestimmung der

Valenzbandkante [67, 68]. Im Gegensatz zu polykristallinen Halbleitern zeigen einkristalline Proben häufig eine klar hervortretende Valenzbandkante, was eine genaue Bestimmung des VBM aus den Messdaten ermöglicht. Jedoch ist darauf zu achten, die Anregungsenergie und den Emissionswinkel so zu wählen, dass die Messung am globalen Valenzbandmaximum des k -Raumes (Γ -Punkt) erfolgt (s. Kap. 6.1.1).

Die Lage der Nulllinie im Photoemissionsspektrum ist durch das Fermi-Niveau eines Metalls im Kontakt mit dem gemessenen Halbleiter gegeben. Für einen flachen Bandverlauf an der Halbleiteroberfläche lässt sich aus dem Abstand des VBM zu E_F die Dotierung entnehmen. Veränderte Dotierungen führen zu einer gleichmäßigen Verschiebung des gesamten Spektrums. Die Lage der Sekundärelektronenkante ist mit der Austrittsarbeit verknüpft. Diese erhält man aus dem Abstand zum Fermi-Niveau unter Einbeziehung der Anregungsenergie: $\phi = h\nu - E_{sek}$ (vgl. Abb. 3.4). Die Summe von Austrittsarbeit und Valenzbandmaximum ergibt die Ionisierungsenergie $E_{ion} = \phi + E_{VBM}$. Ein Problem der Photoemission ist dass unbesetzte Zustände generell nicht beobachtbar sind. Die Position der Leitungsbandkante und damit auch die Elektronenaffinität erhält man daher nur unter Verwendung der Bandlückenenergie E_g aus der Literatur: $E_a = E_{ion} - E_g$.

Der Einfluss von Oberflächendipolen und der Bandverbiegung auf Photoemissionsspektren und die daraus abzuleitenden Kenngrößen sind ebenfalls in Abb. 3.4 dargestellt.

Bandanpassung an Halbleitergrenzflächen

Wie in Kap. 2.3 dargelegt ist die Bandanpassung an den Grenzflächen der Dünnschichtsolarzellen, und im Fall der Chalkopyrit-Absorber besonders am Heterokontakt zur Pufferschicht, von entscheidender Bedeutung für die Transporteigenschaften und damit für den Wirkungsgrad. Das bewährte experimentelle Verfahren zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuitäten von Halbleiter-Heterostrukturen ist die Untersuchung mit PES [64]. Im Experiment wird dabei schrittweise Halbleiter 2 auf ein Substrat (Halbleiter 1) aufgebracht. Zwischen den Depositionsschritten erfolgt die Analyse mit PES. Dabei sollten die je Depositionsschritt abgeschiedenen Schichtdicken im für die PES relevanten Bereich liegen (< 1 nm). Die Analyse erfolgt bevorzugt in einem integrierten UHV-System um die Kontamination der Probe während des Experiments zu vermeiden [39, 69].

Die Valenzbanddiskontinuität ΔE_V ergibt sich aus der Differenz der VBM von Substrat und Depositschicht bei vollständiger Bedeckung des Substrats. Dabei muss jedoch eine

mögliche Bandverbiegung infolge der Grenzflächenausbildung berücksichtigt werden. Die im Verlauf des Experiments entstehende Bandverbiegung ist durch die Änderung der Bindungsenergie der Rumpfniveaus von Substrat und Deposit gegeben. Damit erhält man für den Valenzbandoffset:

$$\Delta E_V = E_{VBM}^{Deposit} - E_{VBM}^{Substrat} - eV_b^{Substrat} - eV_b^{Deposit} \quad (3.14)$$

Mit der hier verwendeten Vorzeichenkonvention *positiver* Bindungsenergien entspricht eine Bandverbiegung zu höheren Bindungsenergien (Valenzband biegt sich vom Fermi-Niveau weg) einer positiven Bandverbiegung, eine Bandverbiegung zu geringeren Bindungsenergien einem negativen Wert für eV_b . Damit kann die Valenzbandanpassung durch Kombination von XPS und UPS bestimmt werden [70].

Da unbesetzte Zustände der PES nicht zugänglich sind, ist die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_L nur unter Zuhilfenahme weiterer experimenteller oder theoretische Methoden zu bestimmen. Ein gängiges Verfahren ist die Verwendung der Bandlückenenergien aus optischen Messungen:

$$\Delta E_L = E_g^{Substrat} - E_g^{Deposit} + \Delta E_V \quad (3.15)$$

Diese Methode geht jedoch davon aus, dass die Materialeigenschaften der beiden Halbleiter im Bereich der Grenzfläche den Volumeneigenschaften entsprechen, die mittels optischer Spektroskopie gemessen werden. In Folge von Interdiffusion und Grenzflächenpotentialen können die tatsächlichen Materialeigenschaften an der Grenzfläche jedoch stark von den optischen Messungen abweichen [71]. Um diese Effekte zu berücksichtigen wäre eine direkte *in situ* Messung der Leitungsbandposition notwendig, beispielsweise durch inverse Photoemission [72]. Diese Methode bringt aufgrund der benötigten hohen Elektronenströme wiederum eine hohe Unsicherheit mit sich.

Über die Austrittsarbeit ist der PES auch die Position des Vakuumniveaus zugänglich. Somit kann auch ein an der Grenzfläche entstehender Dipol mit dem beschriebenen Verfahren gemessen werden. Der Dipol entspricht der Diskontinuität des Vakuumniveaus an der Grenzfläche:

$$eD = E_{ion}^{Substrat} - E_{ion}^{Deposit} + \Delta E_V \quad (3.16)$$

Dipole entstehen durch einen Ladungsübertrag an der Grenzfläche. Die Ladungen sind an der Grenzfläche lokalisiert.

3.2.4 Bandstrukturmessungen

Bisher wurde nur die Energieerhaltung zur Bestimmung der elektronischen Struktur verwendet. Betrachtet man das Valenzband einer polykristallinen Probe (theoretisch gilt dies auch bei Detektion der Photoelektronen von einer einkristallinen Probe im gesamten Raumwinkel), dann stellt das gemessene Elektronenspektrum näherungsweise ein Abbild der Zustandsdichte dar. Berücksichtigt werden müssen dabei noch die Gewichtung der beteiligten Zustände durch den Photoionisationsquerschnitt. Die Hinzunahme der Impulserhaltung ermöglicht eine gleichzeitige Aussage über Energie- und Impulsverteilung, d.h. der Bandstruktur. Wie bereits in Kap. 3.1 erwähnt werden dafür einkristalline Schichten benötigt, da nur für eine makroskopisch einheitliche Orientierung des beleuchteten Teils der Probe eine eindeutige Zuordnung des Impulses der unter einem bestimmten Winkel emittierten Photoelektronen möglich ist [73].

Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

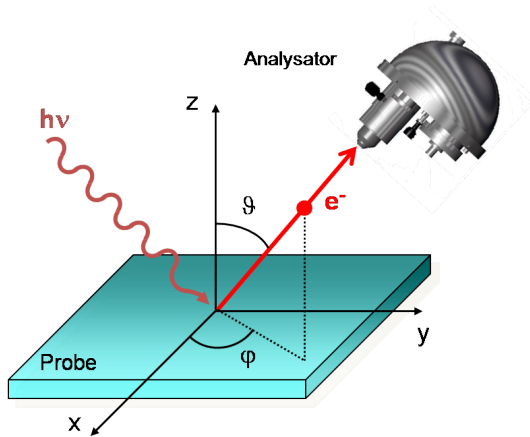


Abb. 3.5: Geometrische Anordnung eines ARPES-Experiments.

Das Photoelektron im Vakuum wird durch eine ebene Welle beschrieben, es gilt die Dispersionsrelation $E_{kin} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{vak}^2}{2m}$. Durch die winkelaufgelöste Detektion der Elektronen können die Impulskomponenten senkrecht und parallel zur Oberfläche des Kristalls zugeordnet werden. Beim Austritt des Photoelektrons durch die Festkörperoberfläche erfolgt eine stetige Anpassung der Bloch-Eigenzustände der Elektronen im Kristall an die ebenen Wellen der freien Elektronen im Vakuum. Aus der Translations-symmetrie in der Ebene der Oberfläche folgt, wie in Kap. 3.2.1 gezeigt, die Erhaltung des

Impulses und man erhält für das Elektron im Kristall:

$$k_{||} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin}} \sin \vartheta \quad (3.17)$$

Dieser Wert wird gleich dem Impuls des Anfangszustandes gesetzt. Die Messung in der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (*angle-resolved photoelectron spectroscopy*, ARPES) erfolgt zumeist bei konstanter Anregungsenergie unter Variation des detektierten Emissionswinkels. Der Vorteil dieser Methode ist die direkte Wandelbarkeit der Emissionswinkel in k -Werte mit Gl. 3.17.

Ist man am Impuls des Anfangszustandes senkrecht zur Oberfläche interessiert, steht man vor dem Problem das zunächst kein direkter Zusammenhang zum experimentell gemessenen Impuls $\mathbf{k}_{\perp, vak}$ im Vakuum besteht, weshalb eine zusätzliche Annahme erforderlich ist. Die einfachste und am häufigsten verwendete Möglichkeit um auf \mathbf{k}_{\perp} zu schließen ist für den Endzustand der Elektronen im Festkörper eine parabelförmige Dispersion anzunehmen, wie sie für freie Elektronen vorliegt (*free electron final state*). Damit ergibt sich folgende Dispersionsrelation für den Endzustand des Elektrons im Festkörper:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - |E_0| \quad (3.18)$$

wobei \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor ist, die Energiewerte relativ zum Fermi-Niveau angegeben sind und das *innere Potential* durch $V_0 = |E_0| + \phi$ gegeben ist. Dies ist eine zunächst unbekannte Größe die benötigt wird, um die Verbindung zwischen dem Elektronenendzustand innerhalb und außerhalb des Festkörpers herzustellen. Es gilt $E_f = E_{kin} + \phi = E_i + h\nu$. Für \mathbf{k}_{\perp} erhält man mit $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\perp}$:

$$k_{\perp} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin} \cos^2 \vartheta + V_0} \quad (3.19)$$

Durch Änderung des Emissionswinkels bei gleich bleibender kinetischer Energie ändert sich der gemessene Wert für k_{\perp} und k_{\parallel} . Daraus ergibt sich der gekrümmte Photoemissionspfad im reziproken Raum (vgl. Abb. 5.3b). Winkelaufgelöste Messungen bei einer Anregungsenergie können daher nicht exakt entlang einer Symmetrierichtung des Kristalls durchgeführt werden. Die Krümmung der Ebene der mit einer Photonenenergie zugänglichen Anfangszustände im k -Raum kann durch Anpassung der Anregungsenergie mit dem Emissionswinkel korrigiert werden. Eine zusätzliche Änderung der gemessenen Zustände in k_{\perp} ergibt sich für unterschiedliche Bindungsenergien (vgl. Gl. 3.1); dies ist wegen der Wurzelabhängigkeit von k_{\perp} vor allem für niedrige Anregungsenergien relevant.

In Abb. 3.6 ist das schematische Energiediagramm welches sich aus diesem Modell ergibt gezeigt. Für die Anfangszustände wurde das Valenzband von CuInSe_2 in der Γ -T-Richtung

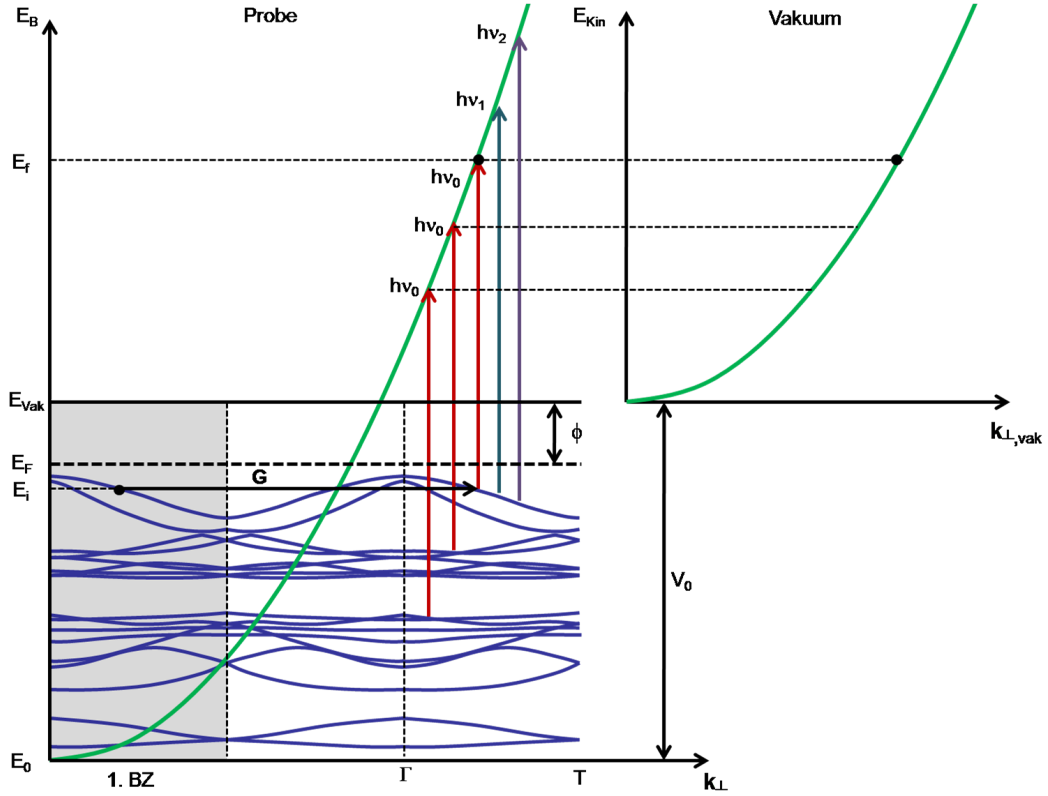


Abb. 3.6: Schematisches Energiediagramm der Bandstrukturmessung mit synchrotron-basierter Photoemission an der $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche. Die Anregung erfolgt aus dem Valenzband (Anfangszustände, DFT-Bandstruktur aus [8], blau), gegebenenfalls unter Einbeziehung eines reziproken Gittervektors \mathbf{G} , in den Endzustand freier Elektronen (grün). Dessen energetische Position gegenüber der Dispersion der Elektronen im Vakuum ist durch das innere Potential V_0 festgelegt. Durch Änderung der Photonenenergie ($h\nu_0$, $h\nu_1$, $h\nu_2$) werden Anfangszustände mit unterschiedlichen Kristallimpulsen zugänglich. Damit kann der Bandverlauf verfolgt werden.

(entspricht der (001)-Oberflächennormale) verwendet. Die Endzustände sind durch die Freie-Elektronen-Parabel gegeben, die gegenüber der Dispersion der Elektronen im Vakuum entlang der Energieachse um V_0 verschoben ist. Für eine gewählte Anregungsenergie $h\nu_0$ ergeben sich bestimmte mögliche Übergänge aus den besetzten Zuständen des Valenzbandes in die zugehörigen Endzustände. Aus der Gesamtheit dieser Übergänge setzt sich das Photoelektronenspektrum für diese Photonenenergie zusammen. Dabei ergibt sich aus der gemessenen kinetischen Energie E_{kin} die Energie des Endzustandes E_f , dessen Impuls aus der Dispersion des Endzustandes freier Elektronen hervorgeht. Mittels Energie- und Impulserhaltung während der optischen Anregung im Kristall (Impuls des Photons ist klein gegenüber dem Elektronenimpuls) kann somit auf Energie und Impuls des Anfangszustan-

des geschlossen werden.

Erhöht man im Zuge eines k_{\perp} -Experiments die Anregungsenergie ($h\nu_1, h\nu_2$), dann ändern sich auch die Anfangszustände aus denen ein Übergang in die Endzustände im Festkörper möglich ist. Damit kann der Bandverlauf der Anfangszustände beobachtet werden.

Der tatsächliche Endzustand der Elektronen im Festkörper ist durch das Kristallpotential beeinflusst und weicht demzufolge vom Endzustand freier Elektronen ab. Die Freie-Elektronen-Näherung ist umso besser je höher die kinetische Energie der Elektronen im Vergleich zum Kristallpotential ist. Dies kann durch Messung bei hohen Anregungsenergien erzielt werden. Im Bereich geringer freier Weglängen der Elektronen (Minimum der universellen Kurve) ergibt sich ein weiteres Problem: Die Verbreiterung des Endzustandes gemäß $\delta k \propto 1/\lambda$ [74], was zu einer Verbreiterung der Spektren führt. Eine verfeinerte Methode gegenüber dem Endzustand freier Elektronen stellt die Verwendung von berechneten Übergängen in die Endzustände dar [75, 76].

Für die Messung der k_{\perp} -Bandstruktur dreidimensionaler Elektronensysteme ist die freie Wahl Photonenenergie erforderlich, weshalb man auf Synchrotronstrahlung angewiesen ist. Bei der Messung in Normalemission ist dann nur die Annahme des Endzustandes freier Elektronen notwendig, abgesehen davon erlaubt diese Methode die exakte Messung der Bandstruktur entlang der Richtung der Oberflächennormalen.

3.3 Weitere Analysemethoden

3.3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

Neben der chemischen Zusammensetzung und der elektronischen Struktur der Chalkopyritschichten ist auch die Analyse der Oberflächenstruktur und die Überprüfung der einheitlichen und langreichweitigen Ordnung der einkristallinen Proben notwendig. Im UHV ist die Beugung niederenergetischer Elektronen (*low energy electron diffraction, LEED*) ein einfach anzuwendendes Verfahren, um die Periodizität geordneter Oberflächen zu überprüfen [77]. Der Aufbau des Experiments kann Abb. 3.7 entnommen werden [50].

Den auf die Probe treffenden Elektronen kann eine deBroglie-Wellenlänge zugeordnet werden:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}} \quad (3.20)$$

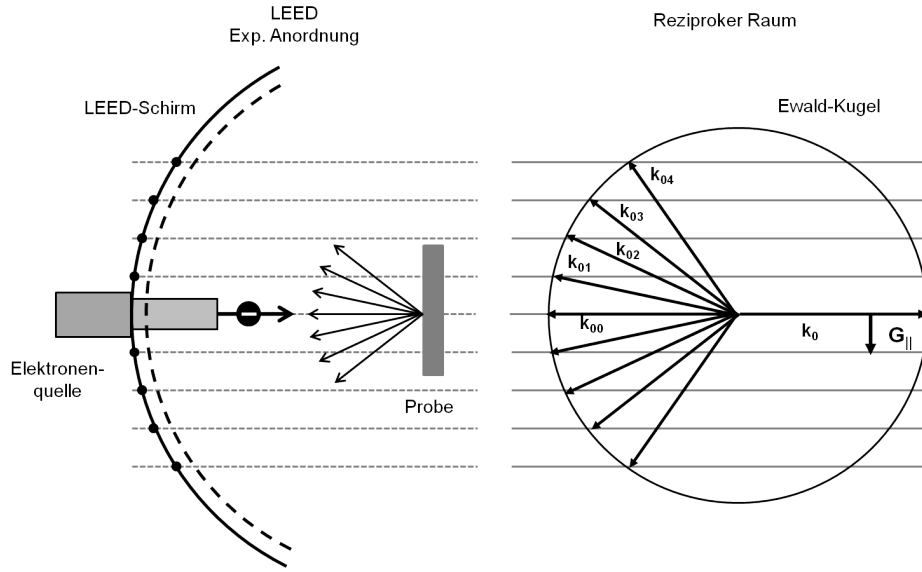


Abb. 3.7: Zusammenhang zwischen der experimentellen Anordnung und dem reziproken Raum für LEED. Der Radius der Ewald-Kugel k_0 ergibt sich aus der kinetischen Energie der einfallenden Elektronen. Die Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit den Stäben des reziproken Gitters der Oberfläche ergibt die Bedingung für die auf dem Schirm beobachtbaren Reflexe. (Abb. nach [50])

Diese liegt für die im LEED-Experiment verwendeten kinetischen Energien von 20 - 200 eV im Bereich von 3 - 1 Å und damit in der Größenordnung der atomaren Abstände an Kristalloberflächen. Dies führt zur Beugung der auf die Kristalloberfläche eingestrahlten Elektronen, durch die periodische Anordnung der Oberflächenatome ergeben sich Interferenzeffekte.

Die einfallende Elektronenwelle kann als ebene Welle der Form $\psi = A \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r})$ beschrieben werden, wobei $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ gilt. Das Beugungsmuster der elastisch am periodischen Kristallgitter gestreuten Elektronen lautet (*Laue-Bedingung für positive Interferenz*):

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G} \quad (3.21)$$

wobei \mathbf{k} der Wellenvektor des gestreuten Elektrons und \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor des Kristalls ist. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen kann deren Beugung an einer Oberfläche als Streuung an einem 2-dimensionalen Gitter aufgefasst werden. Die reziproken Gittervektoren haben deshalb die Form

$$\mathbf{G}_{||} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 \quad (3.22)$$

Die möglichen Beugungsreflexe k_{hk} können mit einer Ewald-Konstruktion veranschaulicht werden. Senkrecht zur Oberfläche erhält man für das reziproke Gitter unendlich ausgedehnte Stäbe. Die elastische Streuung bedingt den gleichen Betrag von einfallendem und gestreutem Gittervektor. Die Reflexe ergeben sich an den Schnittpunkten der reziproken Gitterstäbe und der Ewald-Kugel. Somit erhält man auf dem LEED-Schirm ein Abbild der reziproken Gitters der Oberfläche (*Brillouin-Zone* der Oberfläche), aus dem man auf die Periodizität der Oberflächenstruktur im Realraum schließen kann.

3.3.2 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) hat sich nach ihrer Erfindung durch Binnig und Rohrer im Jahr 1983 rasch zu einer Standarduntersuchungsmethode in der Oberflächenphysik entwickelt. War vorher die Aufklärung von Oberflächenstrukturen fast ausschließlich Beugungsexperimenten (also k -Raum-Techniken) vorbehalten, konnten nun leitende Oberflächen mit hoher Auflösung direkt abgebildet werden. In Kombination mit Tunnelspektroskopie können zusätzlich Informationen über die lokale elektronische Zustandsdichte gewonnen werden.

In der STM werden eine scharfe Spitze und die Probe im Vakuum bis auf wenige nm einander angenähert. Dieser Abstand entspricht der Abklinglänge elektronischer Zustände im Festkörper an der Grenze zum Vakuum. Ragt ein Teil der Wellenfunktion der Elektronen aus Spitze oder Probe in den anderen Festkörper hinein, so können die Elektronen die Potentialbarriere aufgrund des Tunneleffektes durchqueren. Es fließt daher ein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, in dem die Fermi-Niveaus angeglichen sind. Legt man nun an der Probe eine Spannung V_P an verschieben sich die Fermi-Niveaus um eV_P gegeneinander und es fließt ein konstanter Tunnelstrom I . Während der Messung wird die Spitze rasterförmig über die Probenoberfläche bewegt. Der Abstand d zwischen Spitze und Probe wird dabei so nachgeregelt, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Daraus ergibt sich ein *topographisches Bild* der Probenoberfläche (s. Abb. 3.8a).

Betrachtet man den Tunnelstrom zwischen zwei planaren Platten, so lässt sich in der Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung ein einfacher Ausdruck ableiten [78]. Dabei wird das Experiment auf ein eindimensionales Problem reduziert, dass jedoch nicht die besondere

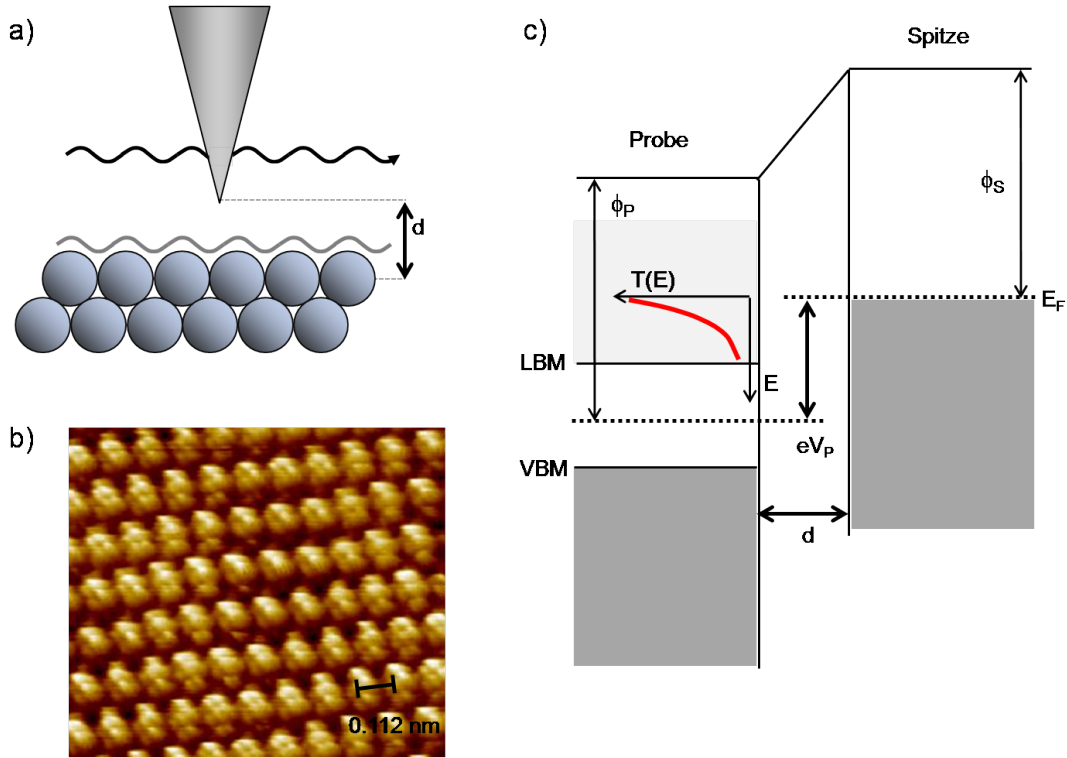


Abb. 3.8: a) Anordnung für STM-Experiment. Dargestellt ist hier die Messung bei konstantem Tunnelstrom. Der Abstand zwischen Probe und Spitze wird entsprechend nachjustiert. b) Atomare Auflösung eines im UHV gespaltenen TaS₂-Kristalls. Die Wellenlänge der Ladungsdichtewelle beträgt 0.12 nm. c) Energiediagramm des STM-Experiments an einem undotierten Halbleiter bei positiver Probenspannung V_P . Ebenfalls eingezeichnet ist die Transmissionsfunktion der Elektronen. Demnach ist die Transmissionswahrscheinlichkeit für Elektronen nahe des Fermi-Niveaus der Tunnelspitze am höchsten. Dies erlaubt eine selektive Messung der unbesetzten Zustände der Halbleiterprobe. (nach [78])

Form der Tunnelspitze berücksichtigt. Man erhält so für den Tunnelstrom

$$I = \int_0^{eV_P} \rho_P(E) \cdot \rho_S(E - eV_P) \cdot T(E, eV_P) dE \quad (3.23)$$

wobei ρ_P und ρ_S die lokalen Zustandsdichten von Probe und Spitze sind. Die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E - eV_P)$ für Elektronen mit der Energie E ist durch

$$T(E, eV_P) = \exp \left(-\frac{2d\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{1}{2}(\phi_P + \phi_S + eV_P) - E} \right) \quad (3.24)$$

gegeben. Der Tunnelstrom hängt demzufolge exponentiell vom Abstand d ab, was die außergewöhnliche Sensitivität der Tunnelmikroskopie hinsichtlich des Abstandes erklärt: hier ist eine Auflösung im pm-Bereich möglich. Zusammen mit einer Tunnelspitze deren vorderes Ende aus einem Atom besteht ist lateral atomare Auflösung möglich. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit fließt praktisch der gesamte Tunnelstrom über das äußerste Atom.

Betrachtet man wieder Gl. 3.23 können die Beiträge zum Tunnelstrom analysiert werden. Dieser ist ein Integral über den durch die Tunnelspannung gegebenen Energiebereich $|eV_P|$, in dem die beitragenden Zustände liegen. Diese gehen als Produkt der Zustandsdichten von Probe und Spitze, $\rho_P(E)$ bzw. $\rho_S(E)$, ein. Damit ist klar, dass in der STM nicht eigentlich ein topographisches Bild der Oberfläche, sondern vielmehr ein Abbild der lokalen Zustandsdichte gemessen wird. Dieses kann nicht immer als topographisches Bild interpretiert werden.

Die Analyse der Transmissionsfunktion in Gl. 3.24 zeigt, dass bei positiver Probenspannung (Abb. 3.8c) der Tunnelstrom hauptsächlich von Elektronen nahe dem Fermi-Niveau der (metallischen) Spitze in unbesetzten Zustände der Probe fließt. Für abweichende Zustände fällt die Transmissionswahrscheinlichkeit exponentiell ab. Folglich bildet man so die unbesetzten Zustände der Probe ab, eine Spannungsvariation macht die unterschiedliche Zustände zugänglich.

Ein besonders kritisches Element im Experiment ist die STM-Spitze, die eine entsprechend spitze, möglichst durch ein einzelnes Atom begrenztes Ende aufweisen muss um atomare Auflösung zu ermöglichen. Die verwendeten STM-Spitzen bestanden aus Wolfram und wurden in einem elektrochemischen Ätzverfahren hergestellt. Dazu wurden 0.3 mm starker Wolframdraht in 2-molare NaOH-Lösung getaucht. Durch Anlegen einer Spannung von 12 V zwischen Draht und Lösung wird das Ätzen in Gang gesetzt. Im Bereich der Wasseroberfläche verläuft der Ätzprozess mit höherer Geschwindigkeit und wird durch eine differentielle Strommessung beendet sobald das eingetauchte Ende des Drahtes abfällt. Die so erhaltene Spitze am Ende des außerhalb der Lösung befindlichen Drahtes konnte nach einem zusätzlichen Ätzschritt in konz. Flusssäure zur Entfernung des oberflächlichen Oxids für STM-Messungen verwendet werden.

3.3.3 Photoelektronenmikroskopie

In der Photoelektronenmikroskopie (*photoemission electron microscopy*, PEEM) werden mittels UV- oder Röntgenstrahlung Elektronen aus der Probe emittiert und mikroskopisch abgebildet. Die laterale Intensitätsverteilung kann dabei, abhängig von der Probenoberfläche, einen topographischen, kompositionsabhängigen, chemischen oder auch magnetischen Kontrast zeigen [79]. Dabei kann eine laterale Auflösung von unter 10 nm erreicht werden. Hier soll zwischen zwei Messverfahren unterschieden werden [80]:

Photoelektronenmikroskopie der Sekundärelektronen

In diesem Betriebsmodus werden vorrangig die im Photoemissionsprozess emittierten Sekundärelektronen abgebildet. Bei diesem Verfahren ist wiederum zwischen der Verwendung von UV- und Röntgenstrahlung zu unterscheiden (UV-PEEM, X-PEEM). Mit UV-Strahlung im Bereich der Austrittsarbeit des untersuchten Materials (beispielsweise von einer Hg-Dampflampe, $h\nu = 4.9$ eV) kann neben dem topographischen Kontrast auch eine lateral unterschiedliche chemische Zusammensetzung beobachtet werden, falls diese die Austrittsarbeit ändert. Im Idealfall besteht die Probe dabei aus einer Domäne mit einer Austrittsarbeit größer der Anregungsenergie und einer zweiten Domäne mit kleinerer Austrittsarbeit. Dann emittiert vorrangig die Domäne mit kleiner Austrittsarbeit Elektronen und ihre Verteilung über die Oberfläche wird sichtbar.

Diese Methode setzt eine gewisse Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Probe voraus, jedoch ist die Auflösung mit bis zu 10 nm aufgrund der geringen chromatischen Abberation sehr gut und die Messdauer gering.

Wird dagegen Röntgenstrahlung zur Anregung der Elektronen eingesetzt, verbreitert sich die Energieverteilung der Sekundärelektronen und die Aberration in der Abbildung nimmt zu. Ist keine Aberrationskorrektur vorhanden, verringert sich somit die experimentelle Auflösung. Unter Verwendung von Synchrotronstrahlung lässt sich dafür ein elementabhängiger Kontrast erzeugen. Die Anregung eines kernnahen Elektrons führt beim Auffüllen des erzeugten Lochzustandes zur Emission von Auger-Elektronen und einer Kaskade von inelastisch gestreuten Elektronen in einem weiten Energiebereich. Wichtig dabei ist folgendes: Die gesamte Elektronenemission ist proportional zur Röntgenabsorption, die laterale Elektronenemission in PEEM bildet also die lokale Röntgenabsorption als Funktion der

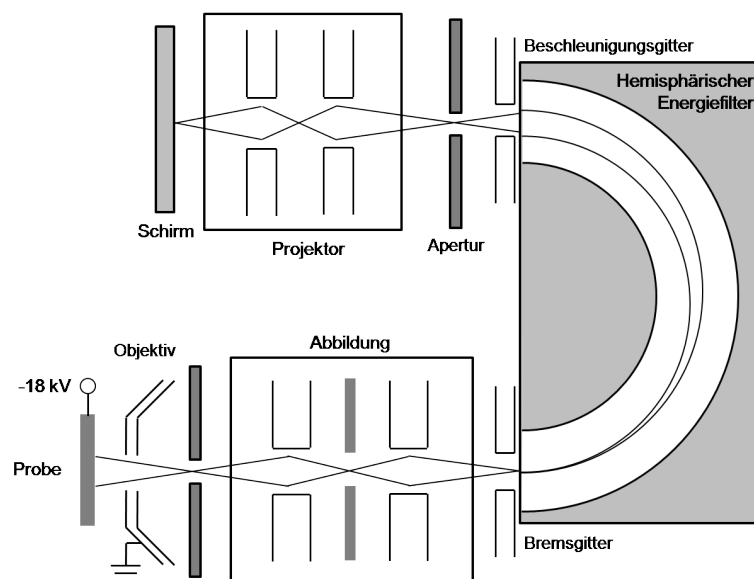


Abb. 3.9: Schematischer Aufbau eines Photoelektronenmikroskops mit hemisphärischem Energiefilter.

Anregungsenergie ab. Da eine starke Zunahme der Röntgenabsorption an elementspezifischen Absorptionskanten vorliegt lässt sich ein chemischer Kontrast erzeugen.

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass kein Energiefilter für die Elektronen benötigt wird, sondern lediglich ein Bremzgitter für die Elektronen vorhanden ist.

Energiegefilterte Photoelektronenmikroskopie

Hier werden die direkt aus einem bestimmten Rumpfniveau mit Röntgenstrahlung angeregten Photoelektronen mikroskopisch abgebildet (*energy-filtered X-PEEM*). Diese besitzen eine bestimmte, von der Photonenenergie abhängige kinetische Energie und müssen aus dem Spektrum der gesamten emittierten Elektronen herausgefiltert werden. Als Bandpass-Energiefilter dient (wie in der PES) meist ein hemisphärischer Analysator, der in die Elektronenoptik des Photoelektronenmikroskops integriert ist [81].

Die Interpretation der so entstehenden Abbildungen liegt auf der Hand: Eine erhöhte gemessene Intensität bedeutet eine erhöhte Konzentration des mit der ausgewählten Photoemissionslinie betrachteten Elements. Auch chemische Verschiebungen lassen sich mit dieser Methode identifizieren. Sie ist deshalb sehr gut zur Abbildung der chemischen Zusammensetzung lateral inhomogener Proben geeignet.

Aufbau eines Photoelektronenmikroskops mit Energiefilter

Der schematische Aufbau ist in Abb. 3.9 gezeigt. Der Photonenstrahl trifft die Probe in streifendem Einfall in einem Winkel von ca. 15° . Die austretenden Elektronen werden durch die negative Probenspannung von 18 kV in Richtung des Objektivs beschleunigt. Dieses erzeugt ein Beugungsbild in seiner Abbildungsebene welches wiederum von den Abbildungslinsen auf die Eingangsebene des Energiefilters abgebildet wird. Die Einstellungen im Abbildungssystem legen den Modus der Abbildung (Realraum oder Beugungsbild) fest. Vor dem Eintritt in den Energiefilter werden die Elektronen auf ca. $1/20$ ihrer ursprünglichen Energie abgebremst und nach dem Austritt wieder beschleunigt. Nach der energetischen Aufspaltung im Hemisphärischen Analysator erfolgt die Auswahl der zu beobachtenden Elektronenenergie durch einen Spalt in dessen Austrittsebene. Schließlich wird das energiegefilterte Bild durch den Projektor auf dem Schirm abgebildet.

3.4 Experimenteller Aufbau

3.4.1 Integriertes UHV-System

In den vorangegangenen Abschnitten wurden verschiedene experimentelle Methoden zur Charakterisierung der Chalkopyrite und deren Bandanpassungen beschrieben. Diese verlangen für eine genaue Analyse saubere Oberflächen. Kontamination und Oxidbildung an der Oberfläche machen diese Methoden unbrauchbar. Aus diesem Grund muss die Probe während der Experimente komplett unter UHV-Bedingungen gehalten werden.

Dies wird ermöglicht durch den Zusammenschluss der verschiedenen Analyseinstrumente mit Anlagen zur Herstellung der Proben in einem integrierten UHV-System. Das Integrierte System des Helmholtz-Zentrum Berlin im Labor der Arbeitsgruppe E-I1, an dem ein großer Teil der Experimente für diese Arbeit durchgeführt wurde, ist in Abb. 3.10 schematisch dargestellt. Die Proben wurden in der MBE-Kammer für CuInSe_2 und MOMBE-Kammer (ZnO und ZnSe) hergestellt. Weiterhin besteht die Möglichkeit CuInS_2 -Schichten mit GSM-BE und ZnO -Schichten mit ALD (*atomic layer deposition*) abzuscheiden.

Die verwendeten Instrumente zur Analyse waren folgende:

- Photoelektronenspektroskopie

Hier standen zwei Analysekammern zur Verfügung. Ein großer Teil der Experimente wurde in einem kombinierten XPS/UPS-System, dass mit einem Specs Phoibos

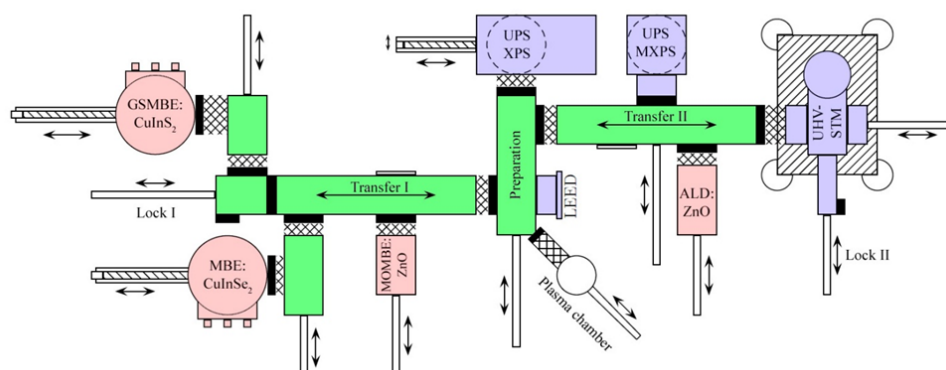


Abb. 3.10: Schematische Darstellung des Integrierten UHV-Systems am HZB. Für diese Arbeit wurden die zur Verfügung stehenden Analysemethoden (violett) und die Abscheidungskammern für MBE (CuInSe_2 und Defektverbindungen) sowie MOMBE (ZnO , ZnSe) verwendet.

150 Analysator mit MCD-9 Detektor, einer Röntgenröhre zur Erzeugung von $\text{MgK}\alpha$ -Strahlung ohne Monochromator, und einer Helium-Gasentladungslampe ausgestattet war, durchgeführt.

Im zweiten PES-System kam ebenfalls ein Specs Phoibos 150 Analysator zum Einsatz, in dem jedoch ein Delay-Line Detektor der Firma Surface Concept zum Einsatz kam. Die Anlage verfügte über eine Röntgenröhre zur Erzeugung monochromatisierter $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung.

- LEED

Die LEED-Apparatur war ein SpectaLEED der Firma Omicron.

- STM

Das Rastertunnelmikroskop vom Typ VT-STM wurde mit einer Matrix-Elektronik betrieben, ebenfalls von der Firma Omicron.

Einige der vorgestellten Analysemethoden erforderten jedoch den Einsatz von Synchrotronstrahlung, nämlich Synchrotron-basierte XPS, die Bandstrukturmessungen und die Photoelektronenmikroskopie. Dazu war ein kontaminationsfreier Transport der Proben an die Messplätze an den Strahlrohren TGM-7 und U49/2-PGM2 am Elektronenspeicherring Bessy II nötig. Zu diesem Zweck wurde die Methode des Selen capping und decapping verwendet [82]. Hier wurde bei Raumtemperatur eine ca. 100 nm dicke Selenschicht in der MBE-Kammer auf die Chalkopyrit-Probe aufgedampft. Diese schützt die Probenoberflä-

che während des Transports an Luft an den Synchrotronmessplatz. Dort konnte die Probe wieder eingeschleust und die Selenschicht durch Heizen auf 250 – 300°C entfernt werden.

3.4.2 Scienta SES-50 Spektrometer

Das Elektronenspektrometer beruht auf dem gängigen Prinzip des hemisphärischen Energiefilters für Elektronen (vgl. PEEM). Dabei werden die Elektronen zwischen zwei konzentrischen Halbkugeln hindurchgeleitet zwischen denen eine Spannung anliegt. Beim Verlassen des Analysators sind die Elektronen räumlich nach ihrer Energie aufgespalten.

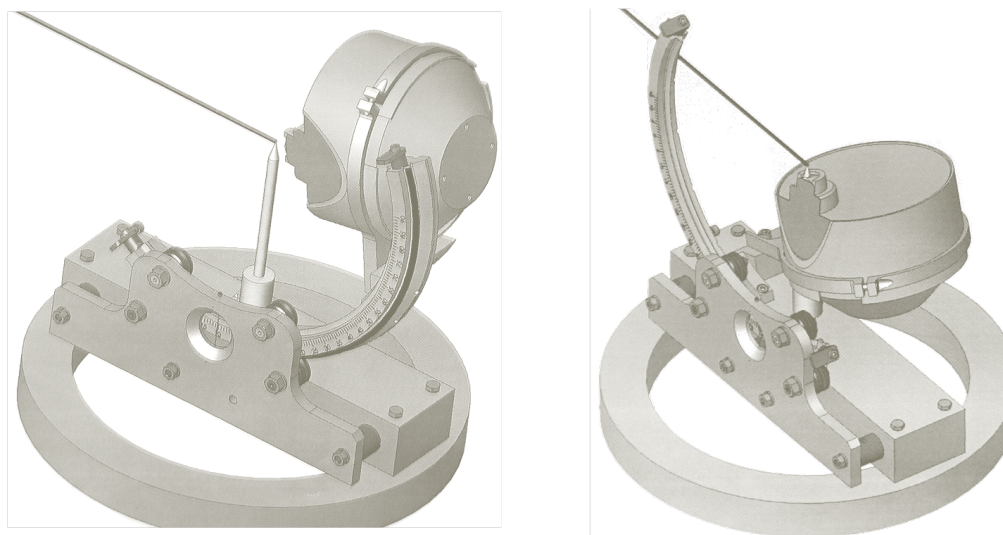


Abb. 3.11: CAD-Zeichnung des Scienta SES-50 Elektronenanalysators mit Goniometer.

Gewöhnlich wird das Spektrometer an der UHV-Kammer befestigt, Teile des elektronenoptischen Systems, Energiefilter und Detektor ragen aus der Kammer heraus. Die Variation des detektierten Emissionswinkels erfolgen durch Drehung der Probe (vgl. AR-XPS Kap. 4.6). Bei der Entwicklung des Scienta SES-50-Spektrometers wurde jedoch ein anderes Konzept verfolgt: Das Spektrometer befindet sich vollständig in der UHV-Kammer und kann darin bewegt werden. Dabei kann die Position der Probe relativ zum Photonenstrahl konstant gehalten werden. Durch Bewegen des Analysators lässt sich der gemessene Elektronen-Emissionswinkel einstellen. Ein CAD-Bild des Aufbaus ist in Abb. 3.11 gezeigt. Der Analysator ist auf ein Goniometer montiert, welches zwei Rotationsachsen besitzt. Die Probe befindet sich idealerweise im Fokuspunkt des Analysators, der in Abb. 3.11 durch den Schnittpunkt des Photonenstrahls mit dem Stift angegeben ist. Der Analysator kann

sowohl azimuthal (um die Stiftachse) als auch polar (zur Stiftachse, wie in der Abbildung dargestellt) rotiert werden. Bei der Messung befand sich die Normale der Probenoberfläche in einem Winkel von 45° gegenüber dem einfallenden Photonenstrahl, bei Messung am TGM7 liegt der Polarisationsvektor dann in der Ebene der azimuthalen Drehung. Der messbare Winkelbereich beträgt bei dieser Anordnung ca. $+15^\circ$ bis -60° für die azimuthale und -20° bis $+70^\circ$ für die polare Drehung gegenüber der Normalemission.

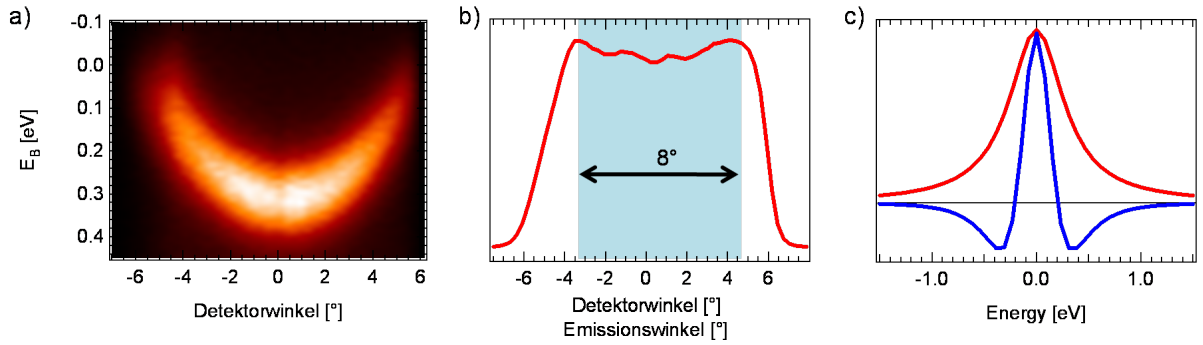


Abb. 3.12: a) Mit dem SES-50 Analysator gemessener Cu(111)-Oberflächenzustand ($h\nu = 21$ eV). b) Integrierte Intensität der Winkelkanäle des Detektors. Der verwendbare Bereich der gemessenen Emissionswinkel im Detektor beträgt ca. 8° . c) Photoemissionslinie (rot) und deren negative 2. Ableitung nach der Energie.

Trotz der für die Unterbringung in der UHV-Kammer nötigen kompakten Bauweise ist der Analysator in der Lage, einen bestimmten Energie- als auch Winkelbereich *simultan* zu messen. Dies wird durch die Verwendung eines zweidimensionalen Detektors hinter dem Energiefilter ermöglicht. Die Energiedispersion erfolgt in hemisphärischen Analysatoren in radialer Richtung. Gleichzeitig erfolgt die Abbildung des Emissionswinkels durch das elektronenoptische System und erscheint im Detektor senkrecht zur Energieachse (also tangential). Der erfasste Energiebereich beträgt $1/20$ der mittleren Energie der Elektronen, die den Energiefilter passieren (Passenergie E_{pass}). Die einstellbaren Passenergien reichen von $2 - 50$ eV, wobei die Energieauflösung bei optimalen Bedingungen bis zu 3 meV betragen kann. Für die in der Arbeit gezeigten Messungen wurden Passenergien von 10 und 20 eV verwendet.

Der messbare Winkelbereich in der Dispersionsebene des Analysators, die sich entlang der polaren Rotation befindet, beträgt ca. 8° . In Abb. 3.12a ist eine Messung des Cu(111)-Oberflächenzustandes bei $h\nu = 21$ eV gezeigt, die direkt ohne Rotation des Analysators aufgenommen werden konnte. Abb. 3.12b zeigt die typische Intensitätsverteilung entlang der Winkelachse des Detektors. Zu den Rändern hin bricht die Intensität ein, der verwen-

te Bereich ist eingezeichnet und beträgt ca. 8° . Zur Messung größerer Winkelbereiche wird der Analysator um 8° entlang der polaren Richtung weitergedreht und die so gemessene Serie von Spektren aneinandergeheftet.

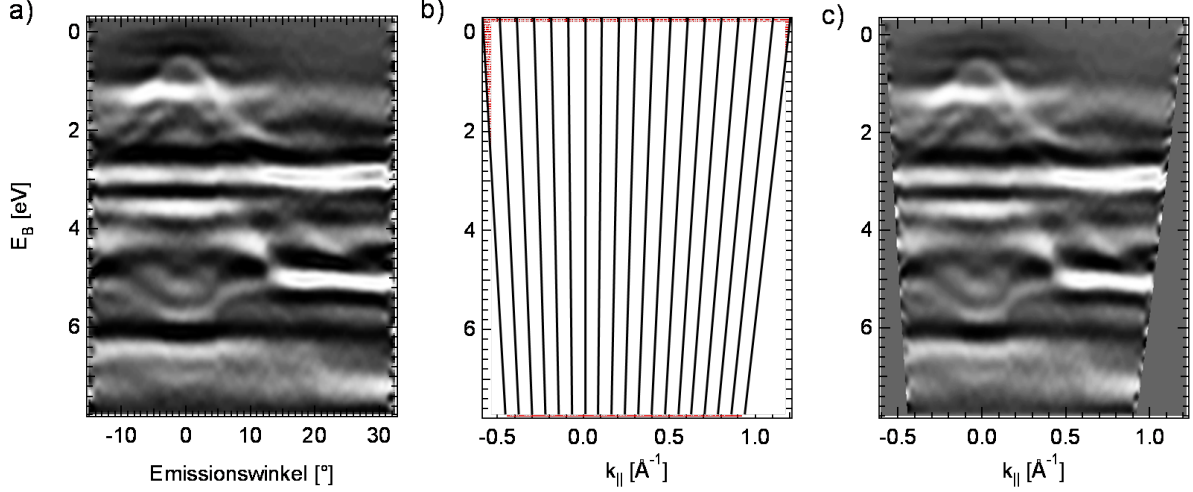


Abb. 3.13: a) Winkelaufgelöste Photoemissionsdaten $-\frac{d^2I}{dE^2}$ einer $\text{CuInSe}_2(112)$ -Probe bei $h\nu = 24$ eV. b) Effekt der Umrechnung vom Emissionswinkel in Kristallimpuls mit Gl. 3.17. c) Bandstrukturplot der Daten aus a).

Die Bänder ARPE-Spektren an CuInSe_2 weisen ein geringeres Signal-Untergrund-Verhältnis und eine höhere Breite als beispielsweise der $\text{Cu}(111)$ -Oberflächenzustand auf. Um den Kontrast zum Untergrund zu erhöhen und die Bänder schärfer erscheinen zu lassen wurde daher die 2. Ableitung der Spektren entlang der Energieachse gebildet. Der Effekt der 2. Ableitung auf eine Lorentz-förmige Photoemissionslinie kann Abb. 3.12c entnommen werden. Zum Vergleich mit Bandstrukturechnungen muss die so entstandene $E(\theta)$ -Matrix mit Hilfe der Gln. 3.17 bzw. 3.19 in eine $E(k)$ -Matrix umgerechnet werden. Der Effekt dieser Umrechnung für eine winkelabhängige Messung ist in Abb. 3.13 gezeigt.

3.4.3 TGM-7 Beamline

Synchrotronstrahlung ist für Bandstrukturmessungen mit Photoemission an dreidimensionalen Elektronensystemen unverzichtbar. Besonders zwei Aspekte machen eine freie Wahl der Anregungsenergie erforderlich:

1. Die gemessene Position im k -Raum senkrecht zur Oberfläche ist abhängig von der Anregungsenergie. Dies geht aus Gl. 3.19 hervor und wird bei sog. k_{\perp} -Messungen

ausgenutzt, die durch Variation der Anregungsenergie entstehen. Im Gegensatz zu zweidimensionalen Elektronengasen, wie sie beispielsweise in Schichtgittern vorliegen, weisen dreidimensionale Elektronensysteme eine Banddispersion senkrecht zur Oberfläche auf. Damit ist die Wahl der Anregungsenergie auch für winkelaufgelöste Photoemission ($k_{||}$ -Messung) von Bedeutung: Zum Vergleich mit Bandstrukturechnungen ist es erforderlich, diese so einzustellen, dass die Spektren möglichst für eine Symmetrieebene des reziproken Raumes gemessen werden.

2. Die Energieabhängigkeit des Photoionisationswirkungsquerschnitts (PICS). Die Anregungsenergie ist demnach so zu wählen, dass abhängig davon welche Zustände beobachtet werden sollen (oder welche nicht) diese einen möglichst hohen bzw. niedrigen Wirkungsquerschnitt aufweisen. Die PICS für das CuInSe₂-Valenzband sind in Abb. 3.14a gezeigt. Demzufolge hat Cu3d einen konstant hohen PICS im Anregungsenergiebereich von 15 – 100 eV, während Selenzustände besonders deutlich bei niedrigen Photonenenergien von 15 - 25 eV zu beobachten sind.

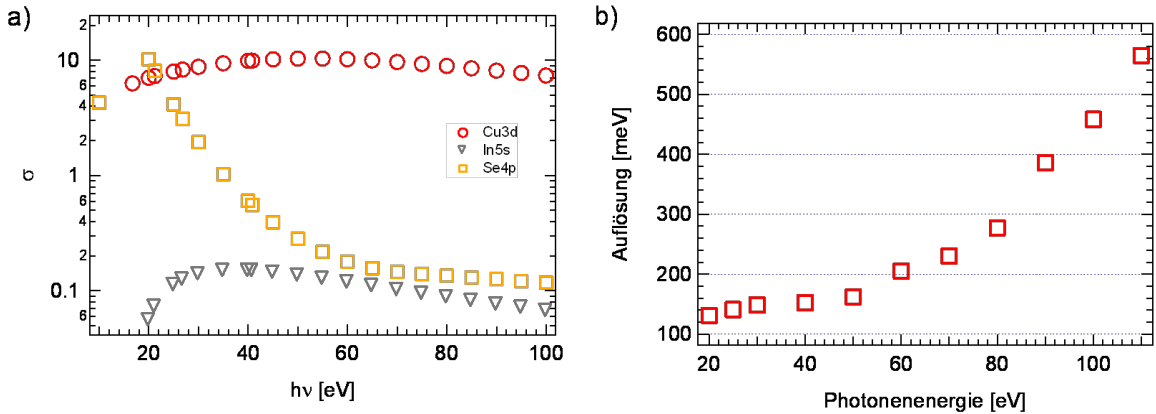


Abb. 3.14: a) Photoionisationswirkungsquerschnitt für die am Valenzband des CuInSe₂ beteiligten elektronischen Zustände [62]. b) Kombinierte Auflösung des TGM-7 und SES-50-Analysator, gemessen mit der Fermi-Kante einer Goldfolie.

Der Vergleich der Wirkungsquerschnitte der Valenzbandzustände des CuInSe₂ mit dem Energiebereich des Strahlrohres verdeutlichen die hervorragende Eignung des TGM7 für Photoelektronenspektroskopie an diesem System. Die Synchrotronstrahlung wird hier an einem Dipolmagneten erzeugt und mit Hilfe eines Toroidgitters monochromatisiert. Es stehen ein Gitter für Photonenenergien von 9 - 30 eV (niederenergetisches Gitter) und ein weiteres für 15 - 120 eV (hochenergetisches Gitter) zur Verfügung. Damit wird der für die Valenzbandspektroskopie relevante Energiebereich abgedeckt. Die gesamte Auflösung des

Systems TGM7-Beamline (Austrittsspalt $120\ \mu\text{m}$) und Scienta SES-50-Analysator ($E_{\text{pass}} = 10\ \text{eV}$) wurde mit der Fermi-Kante einer Goldfolie bei Raumtemperatur gemessen und ist in Abb. 3.14b für das hochenergetische Gitter gezeigt.

4 Oberflächenanalytische Charakterisierung der CuInSe₂-Schichten

Im Anschluss an die in Kap. 3.1 beschriebenen Prinzipien der MBE beschäftigt sich dieser Abschnitt zunächst mit der Herstellung und Charakterisierung der CuInSe₂-Epischichten. Während das epitaktische Wachstum schon seit geraumer Zeit beherrscht wird, wurden die Oberflächeneigenschaften immer wieder kontrovers diskutiert. Zuerst ist hier die Zusammensetzung der Oberfläche zu nennen, die im polykristallinen Absorbermaterial eine Kupferverarmung gegenüber dem Volumen aufweist. Tiefenausdehnung und Eigenschaften dieser Oberfläche sind bislang nicht eindeutig geklärt.

Weiterhin konnte bisher an der Oberfläche keine Chalkopyritordnung eindeutig identifiziert werden. Besonders die sog. *natürliche*, weil energetisch günstigste (112)-Oberfläche weist in den bisher veröffentlichten LEED-Studien eine höhere Symmetrie auf, als die Chalkopyritordnung erwarten lässt. Außerdem stellt die atomare Auflösung der Oberflächenstruktur mit STM bisher ein Problem dar [83]. Diese ungeklärten Fragen werden im Folgenden für epitaktischen Schichten betrachtet. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der CuInSe₂(112)-Oberfläche und der zugehörigen Defektverbindung CuIn₃Se₅(112).

4.1 Substrate für Molekularstrahlepitaxie

Für bestimmte der in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden sind einkristalline Proben mit makroskopischer Orientierung unabdingbar, insbesondere für die k-Raum-Methoden ARPES und LEED. Jedoch sind auch für oberflächensensitiven UHV-Messmethoden STM und XPS/UPS kontaminationsfreie Probenoberflächen von geringer Rauigkeit vorteilhaft.

Auch bei der Bestimmung der Bandanpassung lassen die hoch definierten epitaktischen Schichten eine verbesserte Genauigkeit im Vergleich zu polykristallinen Proben erwarten. Zunächst stellt sich die Frage, welche Substrate für die Herstellung epitaktischer CuInSe₂-Schichten in Frage kommen. Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, hat die Gitterfehlanpassung besonderen Einfluss auf die Qualität der Epischicht und sollte daher möglichst gering ausfallen. Weitere Kriterien sind die chemische und thermische Stabilität des Substrats und die Verfügbarkeit der Halbleiter-Wafer. Da Chalkopyrit-Wafer kommerziell nicht erhältlich sind, können die Schichten nicht homoepitaktisch präpariert werden. Dagegen sind die Gruppe-IV Halbleiter Silizium und Germanium sowie bestimmte III-V-Halbleiter wie GaAs, InAs, InP, etc. in verschiedenen Orientierungen erhältlich.

Vom Standpunkt der Verfügbarkeit und Handhabung ist Silizium unproblematisch, günstig und in zahlreichen Orientierungen erhältlich. Jedoch ist die Gitterfehlanpassung mit $f = \frac{a_D - a_S}{a_D} = 6\%$ groß, zusätzlich weichen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien stark voneinander ab [84]. Ein zusätzliches Problem, besonders während des initiellen Wachstums, stellt die bekannte Reaktion des Kupfers mit Silizium unter Bildung von Cu_xSi_y dar [85]. In dieser Hinsicht vorteilhafter ist GaAs, das zwar teuer und in bestimmten Orientierungen schwer erhältlich ist, jedoch eine geringe Fehlanpassung von 2.2% aufweist. Viele der bisherigen Arbeiten zur epitaktischen Präparation des CuInSe₂ verwendeten GaAs als Substrat, da für dieses Material die Kriterien einer geringen Gitterfehlanpassung sowie der Verfügbarkeit verschiedener hochsymmetrischer Oberflächenorientierungen und deren Vizinalflächen gegeben sind [86, 87, 88, 89]. Allerdings ist hier eine mögliche Diffusion von Gallium in die Epischicht zu beachten. Besonders gute Resultate werden mit in der Herstellung aufwändigen gitterangepassten Substraten erzielt [90].

Präparation und Substratcharakterisierung

Eine Voraussetzung zur Herstellung einkristalliner Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie ist eine glatte, geordnete und kontaminationsfreie Substratoberfläche. Um die natürliche Oxidschicht an der Oberfläche der kommerziell erworbenen GaAs-Wafer zu entfernen und die Oberfläche zu glätten wurde der Weg der naßchemischen Präparation gewählt. Diese besteht gewöhnlich aus drei Schritten:

1. Vorreinigung mit alkoholischen Lösungen im Ultraschallbad zur Entfernung oberflächlicher Verschmutzungen.

2. Entfernung des natürlichen Oxids und Glätten der Oberfläche mittels einer Ätzlösung.
3. Passivierung der Oberfläche. Dabei werden sog. *dangling bonds* abgesättigt und damit deren Reaktivität reduziert. Dies verhindert eine Rekonstruktion der Oberfläche und die Oxidation während des Transports von der naßchemischen Präparation in das UHV-System.

Im Rahmen der Arbeit wurden CuInSe₂-Schichten auf GaAs-Substraten in den Oberflächenorientierungen (100), (110) und (111)A präpariert. Abhängig von der Orientierung ergeben sich unterschiedliche lokale chemische Bindungsverhältnisse an der Substratoberfläche, weshalb unterschiedliche Ätzlösungen verwendet wurden. Zur Oberflächenpassivierung wurde jeweils (NH₄)₂S verwendet. Die naßchemische Präparation für die angegebenen Substrate umfasste damit folgende Schritte:

Schritt	Orientierung	Chemikalie	Dauer	Temperatur
Vorreinigung	alle	Ethanol	10 min	RT
Ätzen/Glätten	(100)	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O [1:1:5]	3 min	RT
	(110)	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O [1:8:250]	10 sec	RT
	(111)A	H ₂ SO ₄ :HCl:H ₂ O [2:2:5]	20 min	50°C
Passivierung	alle	(NH ₄) ₂ S	30 min	60°C

Diese Präparationen wurden aus [91], [92] und [93] entnommen.

Epitaktische CuInSe₂(112)-Schichten konnten ebenfalls auf GaAs(111)B-Wafern hergestellt werden, die Charakterisierung mit XPS/UPS und LEED ergab jedoch keine signifikanten Unterschiede. Eine vergleichende Untersuchung des Wachstums auf GaAs(111)A und -B-Substraten kommt zu dem selben Ergebnis, die Analyse mit *electron backscatter diffraction* (EBSD) zeigte jedoch eine verstärkte Ausbildung von Rotationszwillingen für GaAs(111)B-Substrate [94]. Aufgrund der Verfügbarkeit wurden für diese Arbeit vorrangig GaAs(111)A Substrate verwendet.

4.2 MBE-Wachstum

Nun soll die Präparation der epitaktischen CuInSe₂-Schichten in der MBE-Kammer des integrierten UHV-Systems beschrieben werden. Eine schematische Skizze der MBE-Kammer

ist in Abb. 4.1 gezeigt. Die Probe wird mit einem Fünf-Achsen-Manipulator im Zentrum der Kammer positioniert und in Richtung der Effusionszellen gedreht. Bei der Probenheizung handelt es sich um eine speziell angefertigte resistive Heizung mit einem K-Typ Thermoelement. Die Effusionszellen sind kommerziell bei der Firma Createc erhältlich und mit C-Typ-Thermoelementen ausgestattet. Als Spannungsquellen dienten jeweils Netzteile der Firma Delta, die Temperaturregelung der Heizleistung erfolgte mittels Eurotherm PID-Reglern. Wie im gesamten Integrierten System herrschten auch in der MBE-Kammer UHV-Bedingungen, die von einer Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer hergestellt wurden. Der Basisdruck in der Kammer betrug $1 \cdot 10^{-9}$ mbar und wird nach unten durch den Partialdruck des in der Kammer vorhandenen Selen beschränkt.

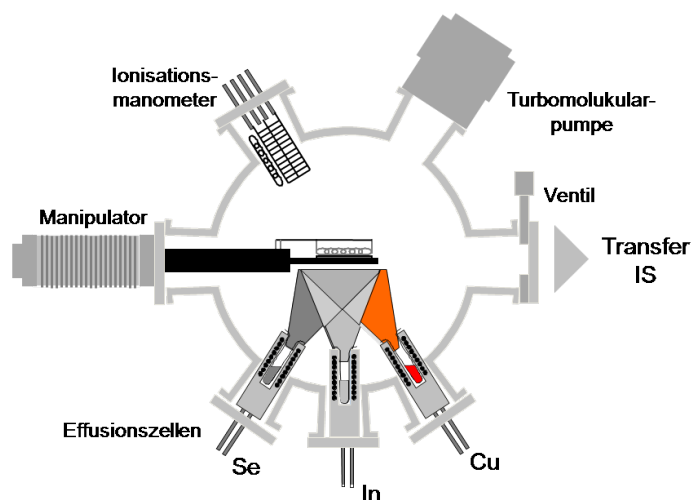


Abb. 4.1: Schematische Skizze der CuInSe_2 -MBE-Kammer am Integrierten System.

1. Aufheizen:

Für das Wachstum der CuInSe_2 -Schichten wurden Substrat und Effusionszellen gleichzeitig (mit unterschiedlichen Heizraten) auf die gewünschte Temperatur gebracht. Während des Aufheizprozesses blieben die Shutter der Kupfer- und Indiumeffusionszellen geschlossen, der Selen-Shutter ist jedoch während des gesamten Wachstums geöffnet. Somit befindet sich die Substratoberfläche bereits während des Aufwärmens in Selen-Atmosphäre. Der genaue Einfluss des Selen ist nicht bekannt, es wird jedoch angenommen, dass die verdampften Se_8 -Moleküle an der heißen Oberfläche in Se_4 , Se_2 und Se gespalten werden, analog zu dem für Schwefel bekannten Mechanismus [50]. Die hohe Substrattemperatur lässt nur eine oberflächliche Adsorption

der Selenmoleküle als Terminierung zu, überschüssiges Selen verdampft zurück in die Kammer. Bei diesem Vorgang wird die Schwefelpassivierung des Substrats teilweise durch Selen ersetzt (vgl. Abb. 4.2).

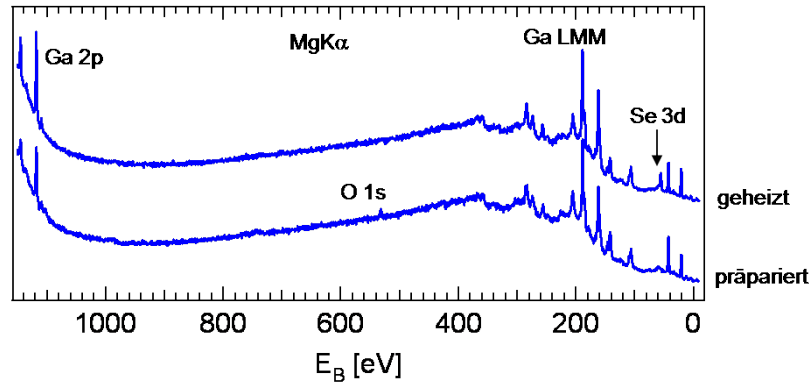


Abb. 4.2: XP-Übersichtsspektrum des naßchemisch präparierten GaAs(111)A-Substrats direkt nach dem Einschleusen in das UHV-System und nach dem Heizen in Selen-Atmosphäre. Das Heizen bewirkt eine Erhöhung der Ga2p-Emission, das Sauerstoffsignal verschwindet vollständig. Zusätzlich erkennt man oberflächlich gebundenes Selen.

2. Wachstum:

Nachdem sich MBE-Quellen und Substrat thermisch stabilisiert haben, wird das CuInSe₂-Wachstum durch Öffnen der Kupfer- und Indium-Shutter gestartet. Die Adsorption der Metalle an der Substratoberfläche und deren Reaktion mit Selen führt zur Bildung von Kupfer- und Indiumseleniden die sich wiederum zu CuIn_xSe_y-Typen verbinden [50]. Typische Prozessparameter waren $T_{In} = 900^{\circ}\text{C}$ und $T_{Se} = 210^{\circ}\text{C}$, T_{Cu} wurde im Bereich von 1040°C bis 1140°C variiert um das Cu/In-Verhältnis der Epischicht einzustellen. Bei einer Substrattemperatur im Bereich von $T_S = 525 - 550^{\circ}\text{C}$ ergibt sich damit eine Wachstumsrate von ca. 5 nm/min. Um eine an der Oberfläche relaxierte Schicht zu erhalten wurde in den meisten Fällen eine Wachstumszeit von 20 Minuten gewählt, was einer Schichtdicke von ca. 100 nm entspricht. Der Druck in der Kammer während des Wachstums betrug $4 - 8 \cdot 10^{-8}$ mbar.

3. Abkühlen:

Nach Beendigung des Wachstums durch Schließen der Metallquellen erfolgte ein langsames Abkühlen der Probe mit einer Rate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, um einen geordneten Abbau der von der Gitterfehlانpassung hervorgerufenen Verspannung zu gewährleisten. In der anfänglichen Phase des Abkühlens blieb die Selenquelle geöffnet um die Selenatmosphäre aufrecht zu erhalten. Der Selenfluss wurde erst für Substrattemperaturen

< 250°C unterbrochen, um eine Adsorption von elementarem Selen an der Probenoberfläche zu vermeiden.

Nach Beendigung des Schichtpräparation wurden die Proben aus der MBE-Kammer ausgeschleust und in die verschiedenen Analysekkammern weitertransferiert.

4.3 Oberflächenstöchiometrie epitaktischer CuInSe₂-Schichten

Die Stöchiometrie und insbesondere das Verhältnis von Kupfer zu Indium hat einen entscheidenden Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Chalkopyrite und spielt deshalb eine zentrale Rolle bei der Bewertung der oberflächenanalytischen Ergebnisse und Bandanpassungen der epitaktischen CuInSe₂-Filme. Daher soll in diesem Kapitel die Bestimmung des Cu/In-Konzentrationsverhältnisses an der (112)-Oberfläche genauer betrachtet werden. Die hier zur Verfügung stehende Methode der Photoelektronenspektroskopie ist, besonders hinsichtlich der absoluten Bestimmung von Konzentrationen, zahlreichen Unsicherheiten unterworfen. Welche sind also die benötigten Messgrößen und wo liegen die Fehlerquellen? Wie in Kapitel 3.2 gezeigt gehen in die Intensität der Photoemissionslinie neben der Elementkonzentration auch die freie Weglänge für die jeweilige kinetische Energie $\lambda(E_{kin})$, die Transmissionsfunktion des Analysators $T(E_{kin})$ sowie der Photoionisationswirkungsquerschnitt $\sigma(h\nu)$ ein. Neben den Unsicherheiten denen diese Größen unterliegen, wird bei dieser Methode außerdem angenommen, dass die Elementkonzentrationen innerhalb des Photoelektronen emittierenden Volumens konstant ist. Gerade diese Bedingung ist für rekonstruierte Halbleiteroberflächen und Chalkopyrite mit ihrer starken Tendenz zur Defektbildung nicht notwendigerweise erfüllt (s. Kap. 4.6). Daher sollen im folgenden verschiedene Hinweise auf die tatsächlich vorliegende Stöchiometrie der CuInSe₂-Oberfläche betrachtet werden:

XPS-Intensitäten

Die elementabhängigen Konzentrationen werden aus den Flächen der Hauptemissionslinien bestimmt. Im Fall von CuInSe₂ sind dies Cu 2p_{3/2}, In 3d_{5/2} sowie das Se 3d-Niveau. Aufgrund der großen Spin-Bahn Aufspaltung können für Cu2p- (20 eV) und In3d-Niveaus (8 eV) einzelne Emissionslinien betrachtet werden, während für Se3d (0.8 eV) eine Trennung

der Spin-Bahn aufgespaltenen Komponenten nicht möglich ist [61] (vgl. Abb. 4.3).

Das Flächenverhältnis der Photoemissionslinien $f = \text{Cu}2p_{3/2}/\text{In}3d_{5/2}$ zweier elementarer Metallfilme ergab für die verwendete MgK $_{\alpha}$ -Strahlung und einen Specs Phoibos 150 Analysator $f = 1.02$. Die Messung an einem im Vakuum gespaltenen, nominell stöchiometrischen CuInSe₂-Kristall ergab ein Verhältnis $f = 0.55$; somit weicht das Ergebnis für im CuInSe₂-Kristall gebundene Metallatome deutlich ab. Diese beiden Resultate lassen sich am besten mit den in [61] veröffentlichten Sensitivitätsfaktoren vergleichen, nach denen ein Flächenverhältnis $f = 0.70$ einem Konzentrationsverhältnis $c(\text{Cu})/c(\text{In})=1$ entspricht (s. Kap. 3.2.2). Die verfügbaren theoretischen Sensitivitätsfaktoren weisen mit $f = 1.50$ eine besonders hohe Diskrepanz zu dem an der Spaltfläche bestimmten Intensitätsverhältnis auf [60].

Insgesamt unterliegen die mittels XPS bestimmten Elementkonzentrationen der CuInSe₂-Oberfläche aufgrund der Unsicherheiten der Sensitivitätsfaktoren und der Abweichungen der beschriebenen Eichverfahren einer großen Unsicherheit was die absoluten Werte betrifft. Jedoch sollten sich die relativen Änderungen des Konzentrationsverhältnisses bei verschiedenen Proben mit weit höherer Genauigkeit bestimmen lassen.

An dieser Stelle soll noch auf das Kationen/Anionen-Verhältnis der Epischichten eingegangen werden. Während des Wachstums wurde Selen immer im Überschuss gegenüber den Metallen angeboten. Selen-Moleküle, die nicht in die Epischicht eingebaut werden verdampfen während des Wachstumsprozesses von der Oberfläche. Unter diesen Bedingungen wurde für diese Arbeit das Verhältnis $(\text{Cu}+\text{In})/\text{Se}$ als wenig beeinflussbar angesehen. Der Effekt eines reduzierten Selen-Angebots während des Wachstums wurde nicht untersucht. Für Selenüberschuss ergaben sich $(\text{Cu}+\text{In})/\text{Se}$ -Verhältnisse im Bereich von ca. 0.8 für kupferarme Schichten und 1.2 für kupferreiche Proben. Je nach Cu/In-Verhältnis variiert demnach das Kationen/Anionen-Verhältnis aus XPS-Intensitäten um den stöchiometrischen Punkt.

Kupfer-Auger-Parameter

Abgesehen von der direkten Messung der Elementkonzentration mittels der Photoemissionslinien erhält man aus den Auger-Parametern Informationen über die chemischen Bindungsverhältnisse, die Rückschlüsse auf die an der Oberfläche vorliegenden Verbindungen zulassen. Besonders der Kupfer-Auger-Parameter $\alpha_{\text{Cu}} = E_B(\text{Cu}2p_{3/2}) + E_{\text{kin}}(\text{Cu}L_3M_{45}M_{45})$ reagiert sensitiv auf Änderungen des Konzentrationsverhältnisses $c(\text{Cu})/c(\text{In})$.

α_{Cu} ist für einige auf GaAs(111)A gewachsene CuInSe₂-Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie in Abb. 4.4b dargestellt. Für kupferreiche Zusammensetzungen ($\text{Cu}/\text{In} > 1$) steigt

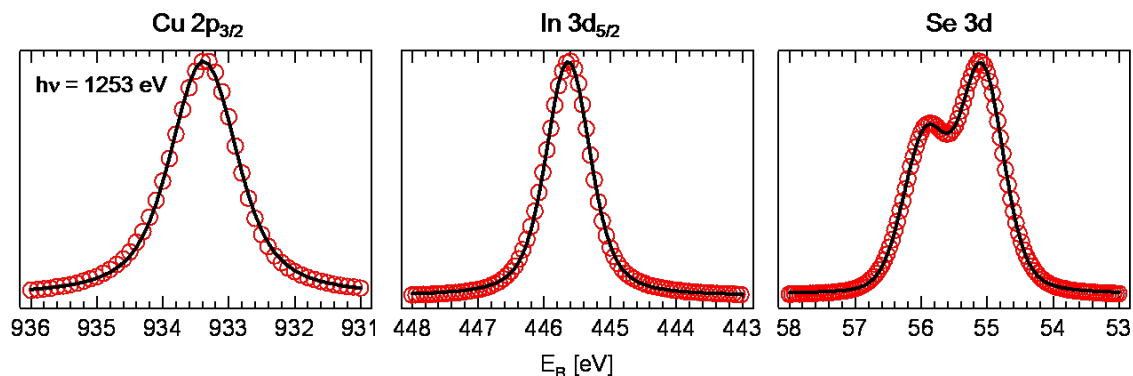


Abb. 4.3: Mit Synchrotronstrahlung gemessene Hauptemissionslinien einer nah-stöchiometrischen CuInSe_2 -Probe ($\text{Cu/In} = 1.2$, $(\text{Cu+In})/\text{Se} = 1.38$). Nach Entfernung des Shirley-Untergrunds lassen sich die Daten mit symmetrischen Voigtprofilen modellieren.

α_{Cu} von 1849.5 eV auf Werte um 1850.0 eV und mehr, was auf das Vorhandensein einer Cu_{2-x}Se -Phase hindeutet. Im nah-stöchiometrischen Bereich und bei leichtem Indiumüberschuss bleibt α_{Cu} dagegen konstant bei Werten um 1849.4 – 1849.5 eV, was den Literaturwerten für CuInSe_2 entspricht. Auch bei sehr starker Kupferverarmung (Defektverbindung) sinkt α_{Cu} nur auf ca. 1849.35 eV ab. Der Übergang von nahezu konstanten Werten zum besagtem Anstieg im kupferreichen Fall geschieht bei Cu/In-Verhältnissen um 1. Damit ergibt sich folgende Interpretation: In den kupferarmen Verbindungen mischt sich stöchiometrisches CuInSe_2 mit den Defektverbindungen $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, CuIn_3Se_5 , etc., α_{Cu} ändert sich in diesem Bereich nur wenig. Im kupferreichen Bereich dagegen segregiert Cu_{2-x}Se an der Oberfläche [95], was auch für die Präparation polykristalliner Absorber beobachtet wird.

Valenzbandmaximum

Auch das Valenzbandmaximum, also die Position der Valenzbandkante relativ zum Fermi-Niveau, ist eng mit der Stöchiometrie der Epischichten verknüpft, wie Abb. 4.5b verdeutlicht. Die Bestimmung des VBM erfolgte mittels linearer Extrapolation der vorderen Valenzbandkante im HeI-UP-Spektrum auf den Photoemissions-Untergrund. Für kupferreiche Verbindungen liegt VBM in der Nähe von Null, was auf starke p-Dotierung oder metallisches Verhalten hindeutet. Mit zunehmendem Indiumgehalt steigt VBM auf Werte bis zu 1.3 eV an, was im Bereich der Bandlücke von CuIn_3Se_5 liegt, und mit der natürlichen n-Dotierung dieses Materials übereinstimmt. Die Streuung der VBM-Werte im Bereich um Cu/In = 1 ist wohl dadurch zu erklären, dass einerseits die kupferarme Verbindung

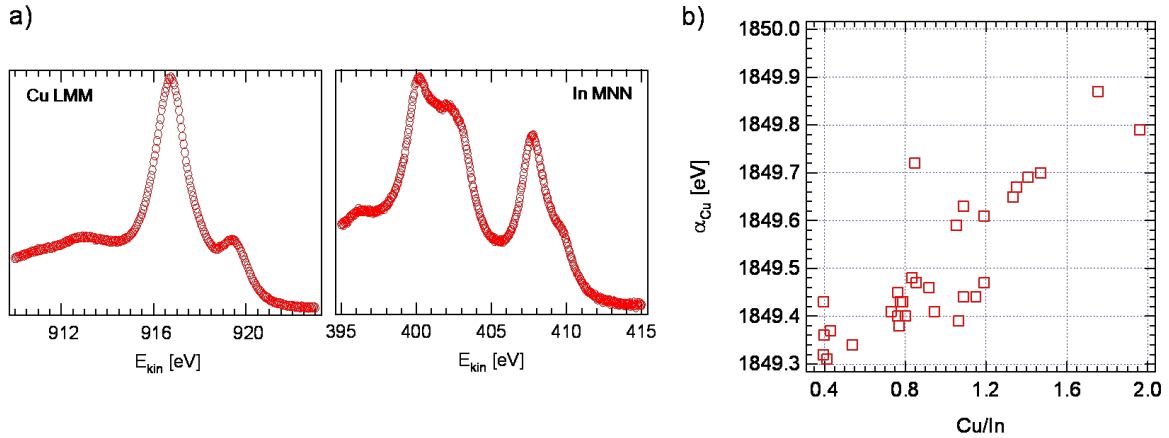


Abb. 4.4: a) Kupfer- und Indium-Augeremissionen einer CuInSe_2 -Probe. b) Kupfer-Auger-Parameter verschiedener CuInSe_2 -Probe in Abhängigkeit des Kationenverhältnisses.

CuIn_3Se_5 n-Charakter besitzt und mit CuInSe_2 mischt, eine leichte Kupferverarmung, wie sie in der Nähe des stöchiometrischen Punkts vorliegt, jedoch die p-Dotierung durch den Akzeptor V_{Cu} bewirkt. Diese Fehlstellen sind in der Lage die n-Dotierung bis zu einem gewissen Grad zu kompensieren. In diesem Stöchiometriebereich sind damit für ähnliche Zusammensetzungen sehr unterschiedliche Dotierungen möglich.

Bandstruktur

Natürlich besteht auch ein enger Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur des Valenzbandes wie man es mit UPS und winkelaufgelöster PES beobachtet werden kann und der Stöchiometrie. Die Auswirkung der Kupferverarmung auf die Valenzbandstruktur wird in Kap. 5 genauer betrachtet, hier soll nur die Anatomie des Valenzbandes in HeI-Photoemissionsspektren betrachtet werden (s. Abb. 4.5a). Nah-stöchiometrische und kupferreiche Proben zeigen ein deutliches Maximum der nicht-bindenden $\text{Cu}3d$ -Zustände bei ca. 3 eV Bindungsenergie. Verfolgt man den Verlauf des Spektrums zu höheren Bindungsenergien, folgt zunächst das Minimum der Zustandslücke vor den bindenden Cu-Se-Zuständen. Die nichtbindenden $\text{Cu}3d$ -Zustände und die Zustandslücke fehlen für die kupferarme Verbindung. Dagegen zeigt diese eine Verbreiterung der In-Se-Bänder zwischen $E_B = 6 - 8$ eV.

Oberflächeneinheitenzelle

Das Cu/In-Verhältnis beeinflusst außerdem die mit LEED beobachtete Periodizität der Oberflächenstruktur. Besonders für die (112)-Oberfläche findet man im Bereich nahe des

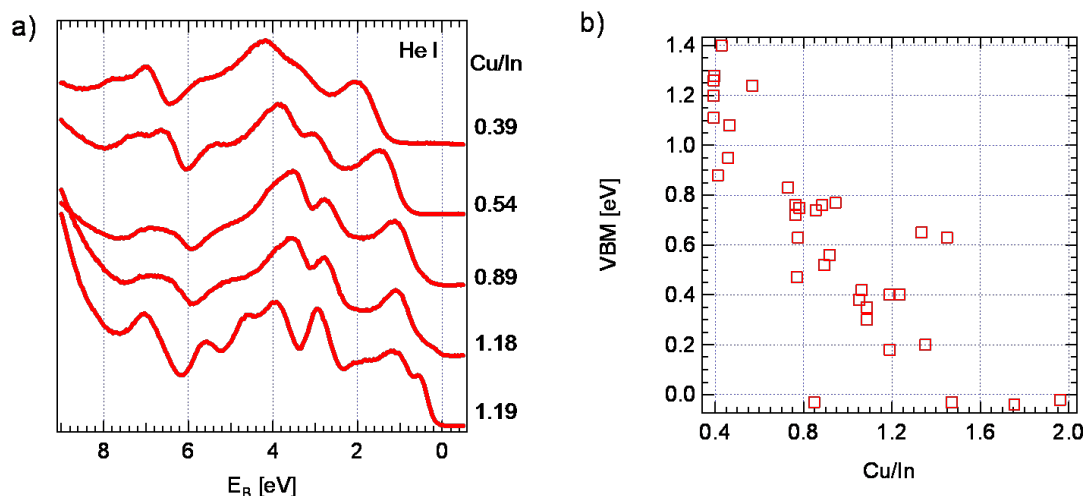


Abb. 4.5: a) CuInSe₂-Valenzbandstruktur der (112)-Oberfläche für verschiedene Cu/In-Verhältnisse, gemessen in Normalemission mit HeI-Strahlung. Das VBM verschiebt mit zunehmendem Kupferdefizit zu höheren Bindungsenergien. b) Abstand des Valenzbandmaximums (aus HeI-Spektren) verschiedener CuInSe₂-Proben in Abhängigkeit des Cu/In-Verhältnisses.

stöchiometrischen Punktes $\text{Cu/In} = 1$ eine Überstruktur die im Fall starken Kupfer- oder Indiumüberschusses abwesend ist. Für hohen Kupferüberschuss erklärt sich das Fehlen der Überstruktur und die hohe Intensität eines diffusen Hintergrundes mit der Segregation von Cu_{2-x}Se an der Oberfläche, entsprechend der oben angestellten Überlegungen zum Auger-Parameter.

Stöchiometrieschwankungen

Die oberflächennahe Segregation von Cu_{2-x}Se macht die genaue Präparation bzw. das Erreichen einer bestimmten Oberflächenstöchiometrie der CuInSe₂-Schichten sehr schwierig. Das Volumen steht bei nah-stöchiometrischer und kupferreicher Präparation in Wechselwirkung mit dem oberflächlichen Cu_{2-x}Se -Reservoir. Daraus ergeben sich die großen Stöchiometrievariationen der Oberfläche, die für identische Wachstumsbedingungen der Schichten beobachtet werden. Zusätzlich kann der Kupfergehalt der nah-stöchiometrischen und kupferreichen Oberflächen durch nachträgliches Heizen auf Temperaturen unterhalb der Wachstumstemperatur ($T = 350 - 500^\circ\text{C}$) reduziert werden.

Messungen mit Photoelektronenmikroskopie zeigen nadelförmige Strukturen auf CuInSe₂(112)-Epischichten (vgl. Abb. A.1). Die elementspezifische Analyse ergab, dass diese Nadeln aus segregiertem Cu_{2-x}Se bestehen, während die übrige Oberfläche eine gleichmäßige laterale

Verteilung der Elemente aufweist. An der $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche segregiert überschüssiges Cu_{2-x}Se in Form rechteckiger Inseln an der Oberfläche [95].

Die Oberfläche der kupferarmen Defektverbindungen des CuInSe_2 (*ordered defect compounds*) und der Einfluss der Stöchiometrie auf das LEED-Bild werden in Kap. 4.5 betrachtet. Zunächst soll die Oberflächenstruktur des stöchiometrischen CuInSe_2 in der (112)-Orientierung, welche die natürliche Orientierung in Chalkopyriten dargestellt, abgeleitet werden.

4.4 Struktur der $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche

In CuInSe_2 kommt der polaren (112)-Oberfläche besondere Bedeutung zu: Ähnlich dem Volumen existieren an dieser Oberfläche Defekte mit exothermer Bindungsenergie, die eine außergewöhnliche Stabilisierung bewirken [96]. Dies ist auch der Grund für deren niedrige Bildungsenergie und macht $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2(112)$ zur vorherrschenden Oberfläche in polykristallinem Material. Aufgrund der technologischen Relevanz und der prinzipiellen Einfachheit der Präparation dieser natürlichen Wachstumsoberfläche wurden vorrangig Proben mit dieser Orientierung untersucht. Auch die Variation der Zusammensetzung der Oberfläche ließ sich in der (112)-Orientierung am einfachsten realisieren.

Zunächst soll die Oberflächen-Brillouinzone (BZ) des Chalkopyritgitters mittels Projektion der Volumen-BZ abgeleitet werden. Die BZ der (111)-Oberfläche des kubischen Gitters weist eine hexagonale Struktur auf (Abb. 4.6), wobei diese Fläche des Gitters eine dreizählige Symmetrie besitzt. Die Projektion der tetragonalen BZ des Chalkopyrit-Gitters in dieser Richtung sowie die Oberflächen-BZ ergeben dagegen eine zweizählige Symmetrie, die Oberflächen-BZ ist rechteckig (s. Abb. 4.6a). Damit folgt eine Reduktion der sechszähligen Symmetrie des kubischen Gitters (vgl. Kap. 2). Die damit einhergehende Vergrößerung der Flächeneinheit zelle entspricht einer $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion der Zinkblendeoberfläche. Betrachtet man den Schnitt der (220)-Ebene mit der Volumen-BZ am Γ -Punkt können die Positionen und die Nomenklatur der Symmetriepunkte der Oberflächen-BZ abgeleitet werden (s. Abb. 4.6b).

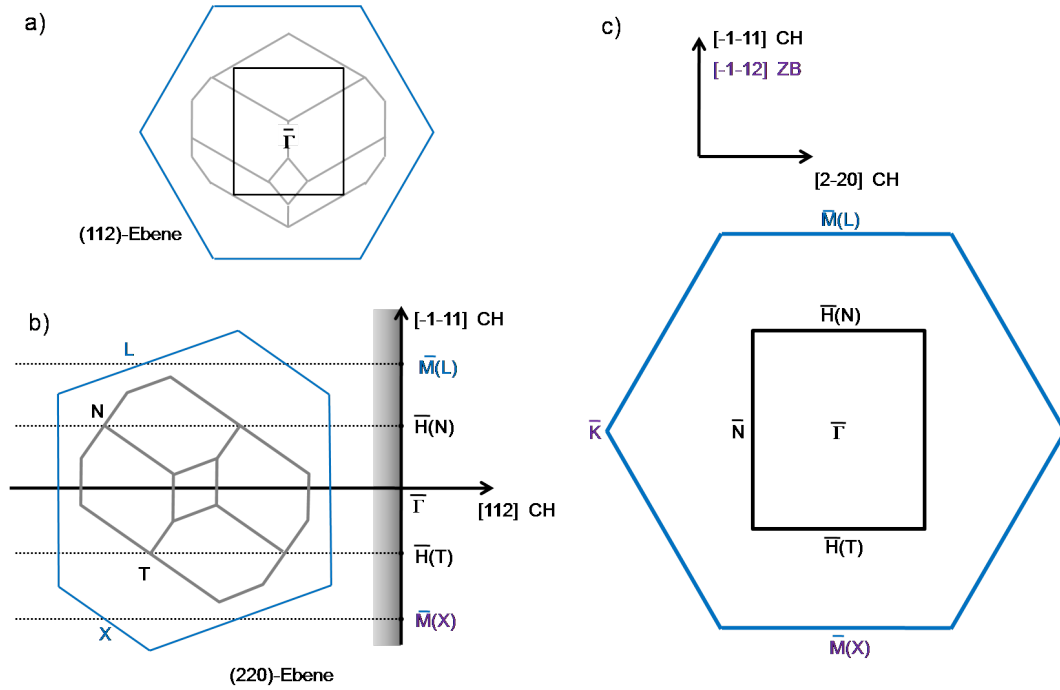


Abb. 4.6: a) Brillouinzone der (111)-Oberfläche des kubisch-flächenzentrierten Gitters und Oberflächen-BZ für Chalkopyrit(112) aus der Projektion der Volumen-BZ. b) Ableitung der Nomenklatur der Symmetriepunkte anhand eines Schnitts der Volumen-BZs mit der $(110)_{zb}/(220)$ -Ebene. c) Oberflächen-BZs mit Symmetriepunkten.

Nun soll die Konstruktion der Oberflächen-BZ aus den Einheitszellen durchgeführt werden. Die Kationen-terminierte (112)-Oberfläche der Chalkopyritstruktur ist in Abb. 4.7a gezeigt. Analog zur obigen Betrachtung ergibt sich eine rechteckige Oberflächen-Einheitszelle und damit eine Änderung der Symmetrie im Vergleich zur Zinkblende-Ordnung. Die zugehörigen Einheitsvektoren für das Zinkblendegitter sind

$$\mathbf{a}_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} a_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{\sqrt{2}}{4} a_0 \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

und für Chalkopyrit

$$\mathbf{a}_1 = \sqrt{2} a_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = \sqrt{\frac{3}{2}} a_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Die Vektoren sind in der Ebene der Oberfläche angegeben. Daraus berechnen sich die

reziproken Gittervektoren für Zinkblende zu

$$\mathbf{g}_1 = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{g}_2 = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

und für Chalkopyrit erhält man

$$\mathbf{g}_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{g}_2 = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Man erhält damit die Gitterpunkte der reziproken Zinkblende- und Chalkopyritoberfläche, die den zugehörigen LEED-Bildern entsprechen. Die Chalkopyrit-Ordnung entspricht eine $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion der (111)-Oberfläche mit Zinkblendestruktur.

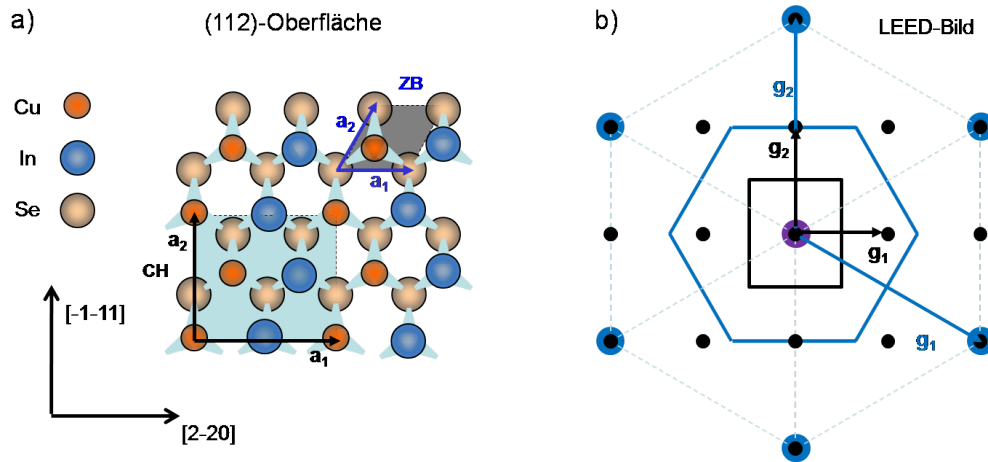


Abb. 4.7: a) $\text{CuInSe}_2(112)$ A-Oberfläche (ohne Rekonstruktion) und Oberflächeneinheiten für Chalkopyrit- und Zinkblendestruktur. b) Aus den Einheitszellen in a) abgeleitetes LEED-Bild für Chalkopyrit und Zinkblende.

Halbleiter-Oberfläche zeigen jedoch häufig eine Rekonstruktion zwecks Absättigung der elektronischen Bindungen (*dangling bonds*), wobei das bekannteste Beispiel sicherlich die (7×7) -Rekonstruktion der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche ist [97]. Polare Oberflächen (wie (111) und (100) in Verbindungshalbleitern) weisen eine Umordnung zum Ausgleich der Oberflächenladungen auf [98]. Daher ist der Vergleich der Oberflächenstruktur, wie sie aus der Begrenzung des Volumenkristalls an einer bestimmten Oberfläche ergibt, mit experimentellen Daten notwendig. Die LEED-Bilder epitaktischer CuInSe_2 -Schichten für verschiedene kinetische Energien der Elektronen sind in Abb. 4.8 gezeigt. Sie belegen dass die Periodizität

der Chalkopyrit-Oberfläche exakt der abgeleiteten Einheitszelle entspricht. Es liegt keine über die Chalkopyritordnung hinaus gehende Vergrößerung der Oberflächen-Einheitszelle vor. Dieser Befund entspricht den Ergebnissen der theoretischen Betrachtung in [99] und konnte hier erstmals experimentell für Chalkopyrite gezeigt werden. Gemäß dieser Arbeit ist der Grund für dieses Verhalten nicht etwa dass die Oberfläche nicht rekonstruiert, denn selbstverständlich muss ein Ladungsausgleich der polaren Oberfläche erfolgen. Die Erklärung ist hingegen dass die Einheitszelle der Oberflächenrekonstruktion gerade derjenigen der Chalkopyritordnung entspricht.

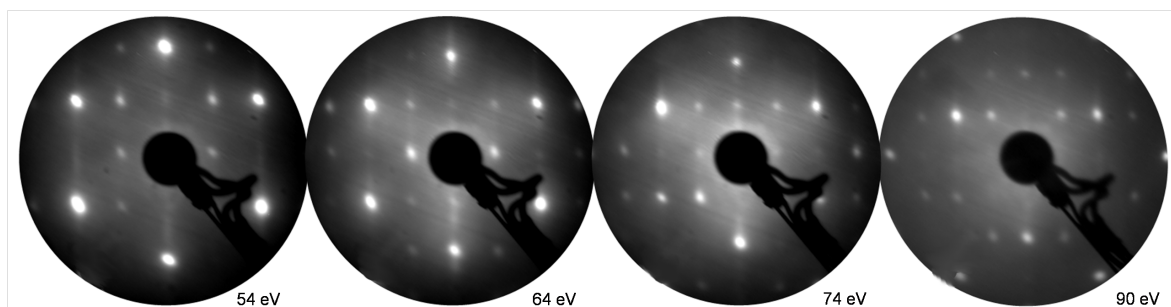


Abb. 4.8: LEED-Daten einer $\text{CuInSe}_2(112)$ -Schicht ($\text{Cu/In} = 1.1$), die auf einem $\text{GaAs}(111)\text{A}$ -Substrat mit 5° Neigung in $[100]$ -Richtung aufgewachsen wurde. Die Stufen der Vizi-nalfläche unterdrücken die Bildung von Rotationsdomänen.

Diese direkte Übereinstimmung zwischen dem reziproken Oberflächengitter der Chalkopyritstruktur und dem experimentellen LEED-Bild kann jedoch nur für Proben mit makroskopisch einheitlicher Orientierung beobachtet werden. Deren Herstellung konnte durch epitaktisches Wachstum auf $\text{GaAs}(111)\text{A}$ mit einer Fehlorientierung von 5° in $[100]$ -Richtung realisiert werden. Die bevorzugte Anlagerung der abgeschiedenen Atome und Moleküle an den Stufenkanten der Terrassen des Substrats beeinflusst das Schichtwachstum. Gleichzeitig wird so eine bestimmte Orientierung der Epischicht begünstigt, die eine makroskopisch einheitliche Ordnung der Chalkopyritschicht bewirken kann. Die Streifen in den LEED-Bildern entsprechen der Richtung senkrecht zu den Stufen des Substrats und somit der $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung in CuInSe_2 . Die Stufenkanten liegen folglich entlang $[2\bar{2}0]$, was einer Abfolge der Kationen $\text{Cu-In-Cu-In}...$ entlang der Kanten entspricht.

4.5 Stöchiometrieabhängigkeit der (112)-Oberfläche

Wächst man CuInSe_2 dagegen auf ebenen $\text{GaAs}(111)$ -Substraten nimmt die Epischicht aufgrund ihrer im Vergleich zum Substrat reduzierten Symmetrie die in Kap. 3.1 beschriebenen verschiedenen möglichen Orientierungen ein. Diese Domänen sind gegeneinander um 120° rotiert [100], die Symmetrie des resultierenden LEED-Bildes ist sechszählig (s. Abb. 4.9a). (112)-orientierte Proben mit Domänenstruktur werden im folgenden herangezogen um den Einfluss des oberflächlichen Cu/In-Verhältnisses auf die Ordnung der Oberfläche und das LEED-Bild zu untersuchen. Da $\text{GaAs}(111)$ A-Substrate verwendet wurden, wird für die weiteren Betrachtungen davon ausgegangen, dass die Epischichten eine Kationen-terminierte Oberfläche besitzen. Dies hat auch den Vorteil der größeren Anschaulichkeit bei der Besprechung der Ordnung der Oberflächenrekonstruktion, deren Einheitszelle ja gerade der Chalkopyritordnung der Kationen einer aus der Volumenstruktur abgeleiteten (112)-Fläche entspricht (vgl. voriges Kap.).

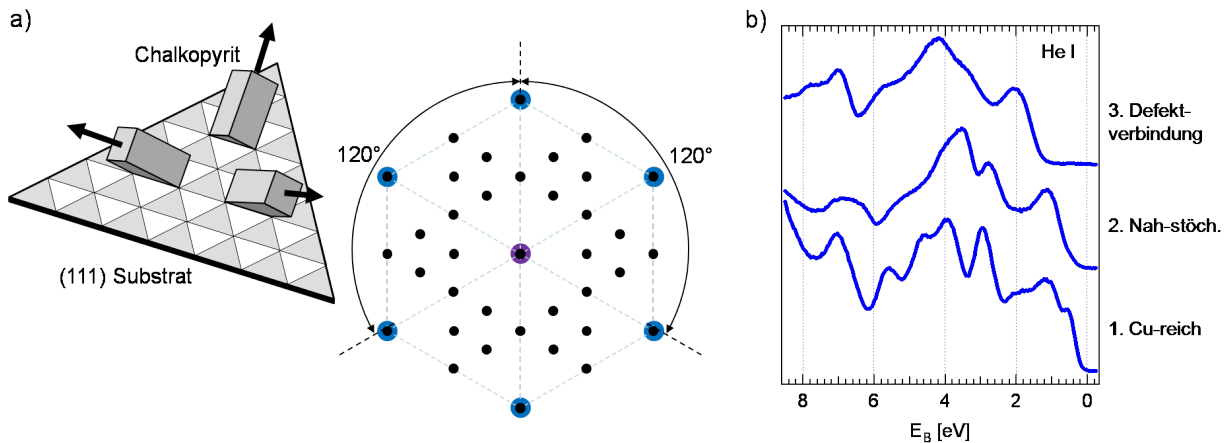


Abb. 4.9: a) Die Chalkopyrit-Einheitszelle kann drei Orientierungen bezüglich der (111)-Oberfläche eines Zinkblendegitters einnehmen. Diese sind gegeneinander um 120° um die Oberflächennormale rotiert. Mit dem Beugungsbild *einer* Domäne aus Abb. 4.7b resultiert das hier gezeigte LEED-Bild für die $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche mit Rotationsdomänen. Der Effekt von zusätzlich zu Rotationsdomänen auftretenden Zwillingen wird vernachlässigt, da dieser aufgrund Symmetrie der Chalkopyrit-Oberflächeneinheitszelle keinen Einfluss auf die Lage der Beugungsreflexe besitzt. b) UP-Spektren für die drei unterscheidbaren Modifikationen der epitaktischen $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche.

Experimentell lassen sich 3 Arten von geordneten Oberflächen anhand der LEED-Bilder unterscheiden, die sich jeweils durch unterschiedliche Cu/In-Verhältnisse und Präparati-

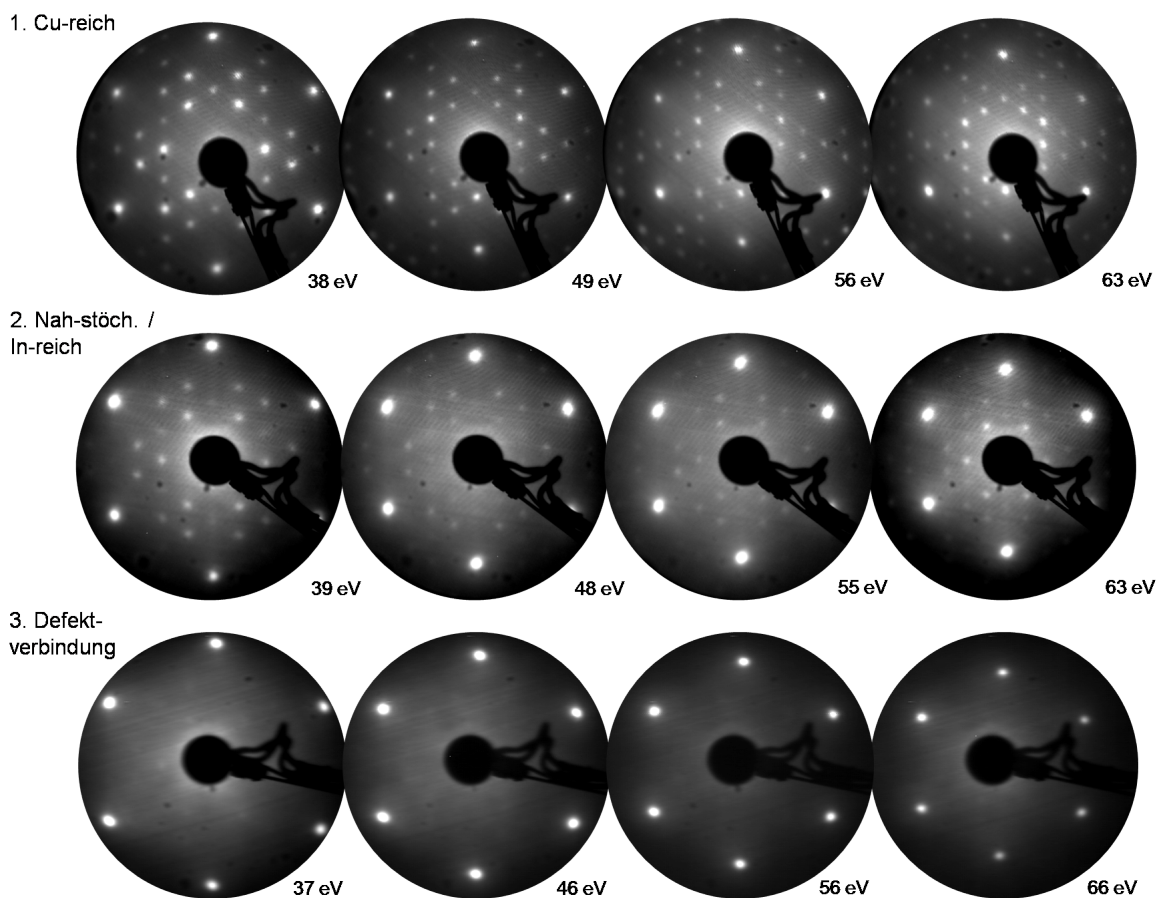


Abb. 4.10: Bei verschiedenen kinetischen Energien aufgenommene LEED-Bilder der drei Typen der Kationen-terminierten $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche. Die Stöchiometrien der Proben sind: 1. Cu-reich $\text{Cu/In} = 1.19$. 2. In-reich $\text{Cu/In} = 0.79$. 3. Defektverbindung $\text{Cu/In} = 0.39$.

onsbedingungen auszeichnen. Die LEED-Bilder sind in Abb. 4.10, die Valenzbandspektren in Abb. 4.9b gezeigt. Im einzelnen handelt es sich um folgende Oberflächen:

1. Diese Oberfläche erhält man für kupferreiche Präparationsbedingungen. Bei Abkühlung der Probe unmittelbar nach Beendigung des Wachstum liegt die oberflächliche Zusammensetzung typischerweise bei $\text{Cu/In} > 2$, die $\text{Cu}2p$ -Linien im XP-Spektrum weisen dann eine deutliche sekundäre Komponente die Cu_{2-x}Se zugeschrieben werden kann auf. Das LEED-Bild zeigt einen hohen Untergrund von diffus gestreuten Elektronen durch segregiertes Cu_{2-x}Se . Durch nachträgliches Heizen auf $T = 500^\circ\text{C}$ reduziert sich Cu/In auf Werte um $1.15 - 1.25$, das LEED-Bild zeichnet sich danach durch sehr scharfe Reflexe und niedrige Untergrundintensität aus. Die Anordnung

der Reflexe entspricht der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion mit Rotationsdomänen.

Sämtliche Beugungsreflexe der Überstruktur sind für nahezu alle kinetischen Energien der Elektronen im gezeigten Bereich beobachtbar. Die hexagonal angeordneten Hauptreflexe erscheinen intensiver als die Überstruktur, was unter anderem damit zu erklären ist, dass die Hauptreflexe im Beugungsbild jeder einzelnen Rotationsdomäne enthalten sind. Intensitätsmodulationen der Reflexe ergeben sich aus der dreidimensionalen Struktur der Oberfläche. Diese hebt die sechszählige Symmetrie des LEED-Bildes auf und reduziert sie zur dreizähligen Symmetrie. Für einzelne Rotationsdomänen bedeutet dies die Aufhebung der zweizähligen Symmetrie.

2. Reduziert man die Kupferzufuhr während des Schichtwachstums geringfügig erhält man nah-stöchiometrische $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberflächen, Cu/In befindet sich dann im Bereich von 0.75 – 1.1. Diese Zusammensetzung sowie die gezeigten LEED-Bilder liegen unmittelbar nach dem Wachstum vor, das Cu/In-Verhältnis lässt sich durch Heizen der Probe wenn überhaupt nur noch geringfügig reduzieren. Die Oberfläche weist wiederum eine der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion mit Rotationsdomänen entsprechende Überstruktur auf.

Verglichen mit der kupferreichen Oberfläche bleibt die Oberflächeneinheitszelle erhalten, die Betrachtung der LEED-Daten macht jedoch zwei wesentliche Unterschiede deutlich: Erstens erscheinen die Hauptreflexe deutlich breiter und intensiver verglichen mit der Überstruktur. Die Verbreiterung deutet auf eine verkürzte Reichweite der periodischen Ordnung hin. Auch die Abschwächung der Überstruktur weist auf schwächere oder unvollständige Chalkopyritordnung zugunsten einer verbreiteten Zinkblendeordnung hin. Möglich ist auch eine Zunahme der Defektdichte im Material aufgrund kupferarmer Präparationsbedingungen.

Die zweite wichtige Veränderung besteht darin, dass nun bestimmte Überstrukturreflexe nur für wenige, ausgewählte Elektronenenergien schwach sichtbar werden, über weite Bereiche jedoch nicht vorhanden sind. Dies trifft auf Überstrukturreflexe zu, die auf (gedachten) Verbindungslinien zwischen Hauptspots liegen. Die energieabhängige Intensitätsmodulation und Auslöschung wird auch hier durch die dreidimensionale Struktur, also die Anordnung der Atome senkrecht zur Ebene der Oberfläche verursacht. Auch wenn keine Änderung der Größe der Oberflächeneinheitszelle vorliegt hat sich dennoch die dreidimensionale Struktur gegenüber der kupferreich präparierten Oberfläche verändert.

3. Die oben geschilderten Beobachtungen betreffen den Zusammensetzungen der Ober-

fläche im Bereich des stöchiometrischen Punkts. Eine weitere Reduktion der Kupferkonzentration führt zur Abschwächung der Überstruktureffekte (Chalkopyrit) gegenüber den Hauptreflexen (Zinkblende). Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben mit einem minimalen oberflächlichen Cu/In-Verhältnis von 0.39 hergestellt, Zusammensetzungen in diesem Bereich können mit der Defektstruktur CuIn_3Se_5 identifiziert werden. Die LEED-Daten in Abb. 4.10 zeigen eine hexagonale Struktur mit klaren Reflexen und niedrigem Untergrund, jedoch *ohne* Überstruktur im gesamten beobachtbaren Energiebereich der Elektronen. Dies bedeutet, dass die Chalkopyrit-Ordnung für die Oberflächen kupferarm gewachsener Proben vollständig aufgehoben ist, es liegt eine Zinkblende- oder Sphaleritstruktur vor.

Die unterschiedlichen Oberflächen grenzen sich also durch das Cu/In-Verhältnis und die Struktur des LEED-Bildes eindeutig voneinander ab. Auch die Beschaffenheit des Valenzbandes ist für jede der Anordnungen charakteristisch. Entsprechend den scharfen LEED-Reflexen weist die kupferreiche Oberfläche ein stark strukturiertes Valenzband mit zahlreichen klar erkennbaren Maxima auf. Die deutlichen Emissionsmaxima deuten auf sehr definierte elektronische Bänder durch eine langreichweitige strukturelle Ordnung hin. Auch die Zustandslücke (bei $E_B = 3.4$ eV) ist in der kupferreichen Verbindung aufgrund der hohen p-d-Abstoßung am deutlichsten ausgeprägt.

Beim Übergang zu den nah-stöchiometrischen bis leicht indiumreichen Proben wirkt das Valenzband schwächer strukturiert, es lassen sich weniger Emissionsmaxima ausmachen. Besonders die Emission aus den Cu3d-Zuständen (bei $E_B = 2.8$ eV) ist verglichen mit dem übrigen Spektrum ebenfalls reduziert. Für die kupferarme Defektverbindung verschwindet die Zustandslücke, d.h. das Minimum unterhalb der Cu3d-Emission vollständig. Stattdessen weist das mittlere Valenzband nun ein Maximum mit geringer Struktur auf. Die gefundene Beschaffenheit der UP-Spektren der Valenzbänder für nah-stöchiometrische und kupferarme Proben stimmen mit den Ergebnissen von Tiwari *et al.* überein [84].

Bestätigung für diese Beobachtungen findet sich in der Arbeit von Zhang *et al.* [99], die verschiedene Rekonstruktionsmodelle der $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche untersucht. Die Minimierung der gesamten Energie ergab für die Kationen-terminierte, kupferreiche Oberfläche eine defektstabilisierte $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion (s. Abb. 4.11b). Dabei werden in der stabilsten Konfiguration die Hälfte der Indiumatome an der Oberfläche durch Kupfer ersetzt (CuIn), die Chalkopyrit-Einheitszelle bleibt erhalten. Dies gilt auch für den kupferarmen Fall, wobei die Oberfläche durch 2 V_{Cu} je Einheitszelle stabilisiert wird. Damit ist die ober-

te Atomlage vollständig frei von Kupfer, die Rekonstruktion bleibt $c(4 \times 2)$. Eine weitere mögliche Rekonstruktion gemäß der Rechnung ist (4×2) unter Bildung von V_{Cu} und V_{In} , die jedoch gegenüber den oben beschriebenen Anordnungen energetisch ungünstiger ist. Da eine (4×2) -Ordnung im Experiment nicht beobachtet wird, ergibt sich eine Übereinstimmung mit der Theorie. Zu dem selben Ergebnis kommt auch die Arbeit von Jaffe *et al.*, die für nah-stöchiometrische und indiumreiche Bedingungen die Kompensation durch $2V_{Cu}$, kupferreichen Fall durch Cu_{In} erhält (Abb. 4.11a). Die Energien der defektstabilisierten (112)-Oberflächen liegen unterhalb der unpolaren (220)-Oberfläche.

Der Vollständigkeit halber soll hier erwähnt werden, dass die stabilen Anordnungen der Anionen-terminierten (112)-Oberfläche ebenfalls eine $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion der Zinkblende darstellen. Für den selenreichen Fall wird die Oberfläche durch ein Selen-Addimer je Einheitszelle, für indiumreiche Oberflächen durch einen In_{Cu} -Defekt unterhalb der obersten Atomlage stabilisiert [99].

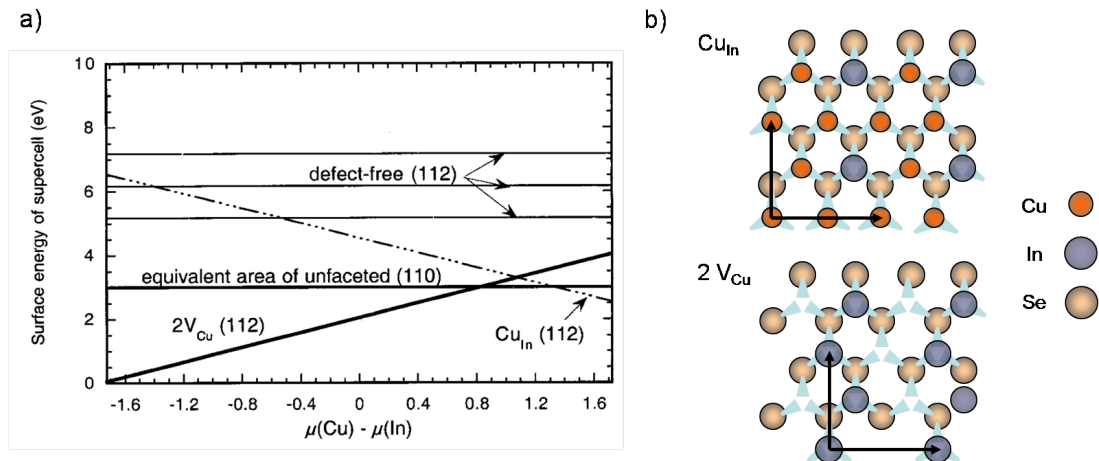


Abb. 4.11: a) Oberflächenenergien für CuInSe₂ in Abhängigkeit des relativen chemischen Potentials von Kupfer und Indium [96]. Die Facettierung in defektstabilisierte (112)-Oberflächen ist energetisch günstiger als die unpolare (220)-Oberfläche. b) Stabile Modifikationen der Kationen-terminierten CuInSe₂(112)-Oberfläche nach [99].

Diese Rekonstruktionsmodelle sind geeignet um die LEED-Daten der nah-stöchiometrischen Oberflächen zu erklären. Wie lässt sich jedoch die fehlende Chalkopyritordnung an der Oberfläche der kupferarmen Defektverbindung verstehen?

In der Literatur wurde die kupferarme Oberfläche als vollständig kupferarme Rekonstruktion gemäß der oben erwähnten Berechnungen interpretiert [101, 102]. In diesem Fall bleibt aber die Chalkopyritordnung und damit die Größe der Oberflächeneinheitszelle erhalten.

Das Verschwinden der Überstruktur ist mit diesem Modell also nicht zu verstehen. Es spricht dagegen viel für eine in das Volumen des Materials hineinreichende Sphalerit-Ordnung. Die von Zhang *et al.* beschriebene Array-Bildung der Defektkomplexe [17] ist nicht ausreichend um eine langreichweitige Chalkopyrit-Ordnung aufrecht zu erhalten, wodurch sich insgesamt ein ungeordnetes Kationen-Untergitter ergibt. Die fehlende Chalkopyritordnung an der Oberfläche lässt daher auf eine Ausdehnung der kupferarmen Phase in das Volumen des Films hinein schließen. Eine kupferarme Rekonstruktion der CuInSe_2 -Oberfläche liegt in der Nähe des stöchiometrischen Punkts $\text{Cu/In} = 1$, wie oben beschrieben wurde, vor. Dies sollte jedoch nicht mit der Ausbildung der kupferarmen Defektphase CuIn_3Se_5 verwechselt werden, wie sie in stark kupferarmen Proben und möglicherweise auch im Bereich der Absorber/Puffer-Grenzfläche der Solarzellen vorliegt. Zur weiteren Klärung dieser Fragestellung wird hier auf die in Kap. 4.6 beschriebene Tiefenprofilierung des Cu/In -Verhältnisses verwiesen.

In der Literatur finden sich nur wenige Studien zur Ordnung der Chalkopyrit(112)-Oberfläche. Für $\text{CuInSe}_2(112)$ wurde ein sechszähliges hexagonales LEED-Bild ohne Überstruktur beobachtet [103]. Auf $\text{Si}(111)$ gewachsenes CuInS_2 zeigte eine schwache (2×2) Rekonstruktion der Zinkblendestruktur, die für gestufte Substrate in eine $c(2 \times 1)$ -Rekonstruktion mit einer Domäne übergeht [104]. Eine der Chalkopyritordnung entsprechende Oberflächenrekonstruktion konnte dagegen bisher nicht nachgewiesen werden. Die beobachteten Rekonstruktionen entsprechen dagegen einer höheren Symmetrie und damit einer kleineren Flächeneinheit als die Chalkopyritordnung erwarten ließe. Daher sind die oben gezeigten Daten die bislang einzigen, die eine Chalkopyritordnung der Oberfläche belegen. Die (111)-Oberfläche in Halbleitern mit kubischem Kristallgitter zeigt beispielsweise in Germanium eine $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion. Diese tritt innerhalb der $c(2 \times 8)$ -Ordnung, die als kohärente Kombination von (2×2) und $c(4 \times 2)$ Adatomen [105] aufgefasst werden kann auf. Die (111)-Oberflächen binärer Halbleiter bilden häufig eine (2×2) -Rekonstruktion wie in GaAs [98, 106] aus. Diesen Beispielen gemeinsam ist, dass sich die Flächeneinheit durch die Rekonstruktion vergrößert und die Oberflächenenergie größer als für die unpolare $(110)_{zb}$ -Oberfläche ist. Dagegen ist die rekonstruierte $\text{CuInSe}_2(112)$ -Fläche energetisch äußerst stabil, was wiederum mit den niedrigen Defektbildungsenergien der Chalkopyrite zu erklären ist.

4.6 Konzentrationsprofil der CuInSe₂(112)-Oberfläche

Ein wesentliches Element unseres heutigen Verständnisses der CuInSe₂-Solarzelle beruht auf der Kupferverarmung der Oberfläche, die unter anderem einen vorteilhaften Bandverlauf im Bereich der Grenzfläche mit der Pufferschicht ermöglicht und als Lochbarriere an Korngrenzen der polykristallinen Absorber wirkt. Die theoretischen Modelle zur Beschreibung der Kupferverarmung im Volumen (Geordnete Defektverbindung, [17]) und an der Oberfläche (Kupferarme Rekonstruktion, [99]) wurden in dieser Arbeit bereits vorgestellt. Nicht beantwortet von der Theorie ist allerdings die Frage nach der Tiefenausdehnung der Kupferverarmung. Nachfolgend sollen die einflussreichsten experimentellen Resultate zu dieser Fragestellung beschrieben werden.

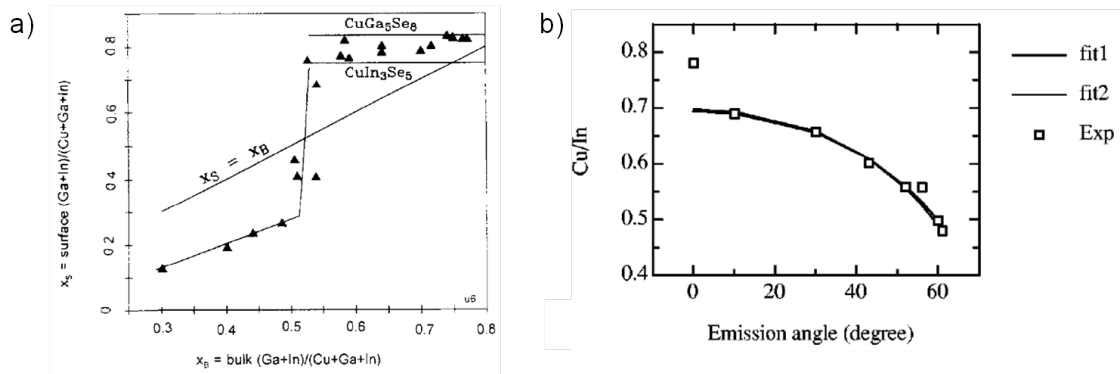


Abb. 4.12: a) Auftragung der Stöchiometrie der Chalkopyritoberfläche aus XPS gegen diejenige des Volumens aus EDX [20]. Für kupferarmes Volumen ergibt sich die Stöchiometrie der Defektverbindungen an der Oberfläche. b) AR-XPS-Daten (MgK_α) für eine leicht kupferarme Oberfläche [102]. Aus der Änderung des Cu/In-Verhältnisses ergibt sich ein starker Konzentrationsgradient im Bereich der Oberfläche. Simulationen ergaben eine vollständige Kupferverarmung der obersten 1-2 Atomlagen.

In der bedeutendsten experimentellen Veröffentlichung zur Kupferverarmung der Chalkopyritoberfläche von Schmid *et al.* konnte erstmalig eine von der integralen Zusammensetzung abweichende Stöchiometrie der Oberfläche nachgewiesen werden [107, 20]. Bei den untersuchten Proben handelte es sich um polykristallines Cu(In,Ga)Se_2 . Für eine Kupferdefizit im Volumen, welches mit energiedispersiver Röntgenemission (EDX) gemessen wurde, ergab sich eine starke Kupferverarmung der Oberfläche in XPS (MgK_α -Strahlung). Für ein leicht kupferarmes Volumen, wie es in den effizientesten Solarzellen verwendet wird, wies die

Oberfläche die Zusammensetzung der Defektverbindung CuIn₃Se₅ auf. Dagegen segregiert bei Kupferüberschuss im Volumen verstärkt Cu_{2-x}Se an der Oberfläche. Diese Arbeit war der Auslöser für die nachfolgenden theoretischen Untersuchungen zur Kupferverarmung. Der Frage nach der Tiefenausdehnung der kupferarmen Schicht wurde hier allerdings noch nicht nachgegangen.

Diese wurde von Liao *et al.* [102] für epitaktische CuInSe₂(112)-Proben (Anionen-terminiert) untersucht. Zur Tiefenprofilierung wurde dabei winkelaufgelöste XPS (AR-XPS) mit MgK_α-Strahlung verwendet. Bei dieser Technik wird ausgenutzt, dass sich die Informationstiefe mit dem Emissionswinkel gemäß $d_i(\vartheta) = d_{i,0} \cos \vartheta$ ändert. Die Analyse des Cu/In-Verhältnisses in Abhängigkeit des Emissionswinkels ergab für eine leicht kupferarme Oberfläche (Cu/In = 0.77) eine starke Reduktion von Cu/In für geringere Informationstiefen. Da die Informationstiefe für die Cu2p-Linie bei Verwendung von MgK_α-Strahlung im Bereich weniger nm liegt, konnte mittels einer Modellierung des Tiefenprofils der Zusammensetzung darauf geschlossen werden, dass sich die Kupferverarmung auf die obersten Atomlagen des CuInSe₂ beschränkt. Diese Beobachtung konnte mit der kupferarmen Oberflächenrekonstruktion aus [99] erklärt werden.

Zu dem selben Ergebnis gelangte auch eine Studie der Kupferverarmung polykristalliner Cu(In,Ga)Se₂-Proben mit HAXPES (*hard x-ray* PES) [101]. Die Tiefenprofilierung wurde hier mittels Variation der Informationstiefe mit der Anregungsenergie erreicht. Diese Arbeit vergleicht Proben unterschiedlicher Zusammensetzung; das vollständige Kupferdefizit der obersten Atomlagen konnte hier nur für Proben mit Kupferverarmung im Volumen beobachtet werden.

Ein abweichendes Tiefenprofil wurde dagegen mit Röntgenbeugung im streifenden Einfall beobachtet [108]. Abhängig von der integralen Zusammensetzung reichte die Kupferverarmung hier bis zu 60 nm tief, bevor die Zusammensetzung in die indiumreiche Chalkopyritphase übergeht. Im Gegensatz dazu konnte bei einer Analyse mit winkelaufgelöster Röntgenemission (XES) kein Konzentrationsgradient in diesem Tiefenbereich festgestellt werden [109].

Die oben vorgestellten Ergebnisse deuten also auf eine kupferfreie Rekonstruktion der Oberfläche hin, die Ausbildung einer volumenartigen Defektphase im Bereich der Oberfläche konnte mit diesen Ergebnissen also nicht bestätigt werden. Die Defektstruktur liegt dagegen für indiumreiche Proben tiefenunabhängig als sekundäre Phase neben der Chalkopyritstruktur vor.

Dieser Abschnitt befasst sich mit dem Tiefenprofil des Cu/In-Verhältnisses epitaktischer CuInSe₂(112)-Schichten im Bereich der Oberfläche. Dies soll wiederum besonders unter dem Aspekt der Stöchiometrievaryation geschehen, um die im vorigen Kapitel abgeleiteten Modelle zur Oberflächenrekonstruktion zu bestätigen. Als Methode wird dabei die winkel aufgelöste röntgeninduzierte Photoemission eingesetzt. Diese ist hinsichtlich der Auswertung besonders robust, da lediglich die Annahme einer winkelabhängigen Informationstiefe einfließt. Diese sollte für die epitaktischen Proben mit ebener und geordneter Oberfläche erfüllt sein. Alle anderen Parameter, welche einen Einfluss auf die Konzentrationsmessung mit XPS haben, wie der Photoionisationsquerschnitt und die Transmissionsfunktion des Analysators bleiben aufgrund der konstanten Anregungsenergie erhalten.

Die Informationstiefe in der Photoemission ist durch die mittlere freie Weglänge λ der Elektronen gegeben. Dabei stammen 95% der Elektronen aus einem Volumen im Abstand von maximal 3λ von der Oberfläche. Die Informationstiefe entspricht also $d_i(\vartheta) = 3\lambda \cos \vartheta$. Für die Tiefenprofilierung wurden AR-XPS-Serien für Proben unterschiedlicher Zusammensetzung mit AlK _{α} -Strahlung und Synchrotronstrahlung gemessen, wobei die Photonenenergie so gewählt wurde, dass die kinetische Energie der Elektronen jeweils 200 eV betrug. Die angegebenen Oberflächenstöchiometrien wurden, wie in der gesamten Arbeit, mit MgK _{α} -Strahlung in Normalemission, unter Anwendung der in Kap. 3.2.1 aufgelisteten Sensitivitätsfaktoren bestimmt. Die mittleren freien Weglängen für Kupfer (Cu2p_{3/2}) und Indium (In3d_{5/2}) für die vorgestellten Experimente sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

ϑ	$\lambda(\cos 0^\circ)$ [nm]			$\lambda(\cos 70^\circ)$ [nm]	
$h\nu / E_{kin}$	Mg K _{α}	Al K _{α}	200 eV	Al K _{α}	200 eV
Cu 2p	2.0	2.6	1.6	0.89	0.56
In 3d	3.2	3.6	1.6	1.2	0.56

Bei einheitlicher Anregungsenergie ergeben sich unterschiedliche Informationstiefen für Kupfer und Indium. Die Verwendung von Synchrotronstrahlung erlaubt eine Anpassung der Anregungsenergie um einheitliche Informationstiefen zu erhalten.

In Abb. 4.13 sind die AR-XPS-Daten einer Probe mit Cu/In = 1.19 und unter Verwendung von AlK _{α} -Strahlung zusammen mit den verwendeten Fitkurven gezeigt. Sowohl für Kupfer als auch für Indium erkennt man eine deutliche Dämpfung des Signals mit zunehmendem

Emissionswinkel. Auffällige Verschiebungen der Peakposition oder Änderungen der Linienform treten nicht auf. Ausschlaggebend für die Zusammensetzung ist jedoch nicht die Dämpfung des Signals sondern die Änderung des Cu/In-Verhältnisses mit der Informationstiefe. Dieses erhält man aus dem Flächenverhältnis der Photoemissionslinien für den jeweiligen Winkel. Für die Auftragung in Abb. 4.14 sind die Sensitivitätsfaktoren eingerechnet.

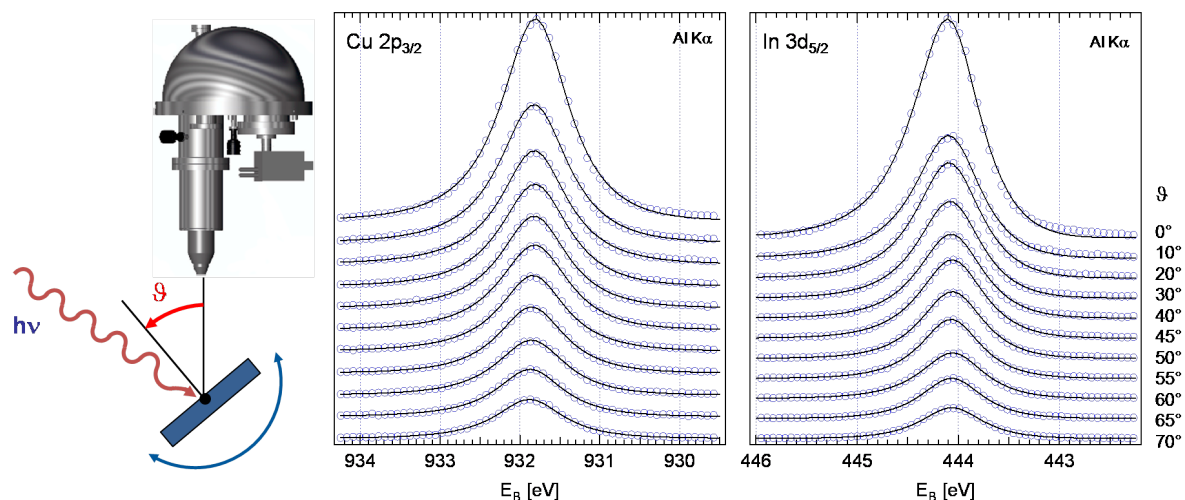


Abb. 4.13: Rumpfniveauspektren nach dem Untergrundabzug und Fitkurven der AR-XPS-Messung mit monochromatisierter $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung. $\text{Cu/In} = 1.19$.

Für Proben mit unterschiedlicher Stöchiometrie ergaben sich die in Abb. 4.14a dargestellten Tiefenprofile. Die kupferreiche Probe zeigt eine *Zunahme* der Kupferkonzentration für geringere Informationstiefen. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Annahme aus Kap. 4.3, wonach eine leichter Kupferüberschuss zur Segregation von Cu_{2-x}Se an der Oberfläche führt. Der erhöhte Kupfergehalt kann aber auch als kupferreiche Oberflächenrekonstruktion wie sie im vorigen Kapitel vorgeschlagen wurde interpretiert werden.

Der entgegengesetzte Verlauf ergibt sich für nah-stöchiometrische und indiumreiche Proben. Hier nimmt die Kupferkonzentration für kleiner werdende Informationstiefen ab, d.h. die Oberfläche zeigt eine *Kupferverarmung*. Diese kann qualitativ zunächst als kupferarme Oberflächenrekonstruktion oder als Segregation einer Schicht unbekannter Dicke der Defektverbindung CuIn_3Se_5 aufgefasst werden. Auffällig ist die deutlich ausgeprägtere Winkelabhängigkeit der indiumreichen im Vergleich zur nah-stöchiometrischen Probe.

Eine Reduktion des Cu/In-Verhältnisses für zunehmende Emissionswinkel wird durch die Messung am Synchrotron bestätigt (Abb. 4.14b). Die Anregungsenergie wurde so gewählt, dass die kinetischen Energie der Photoelektronen 200 eV betragen, die entsprechenden

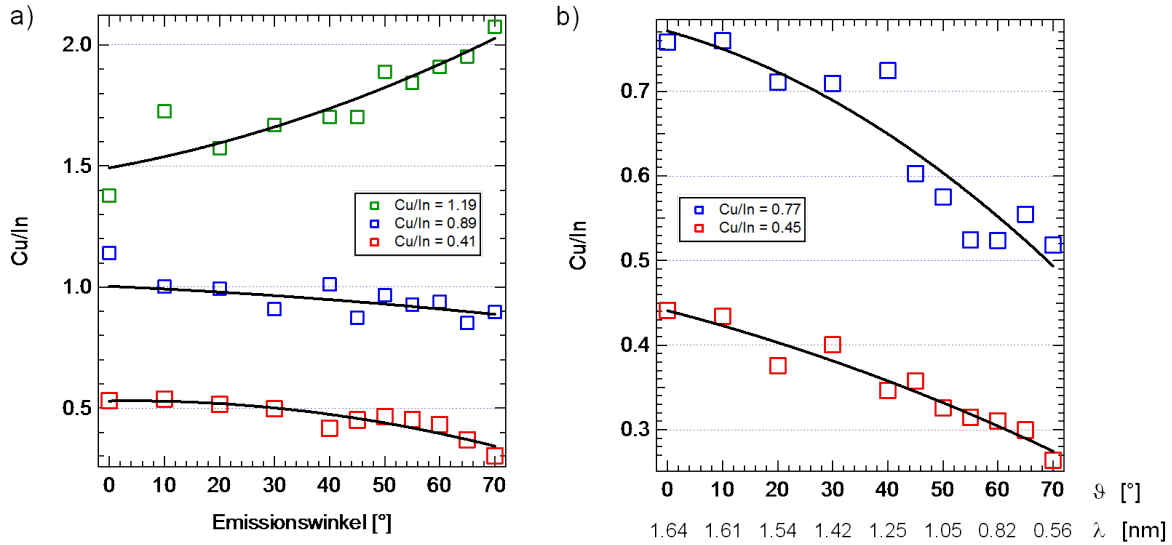


Abb. 4.14: a) Cu/In-Verhältnisse aus AR-XPS-Messungen für Proben unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Verwendung von AlK_{α} -Strahlung hat unterschiedliche Informationstiefen für Kupfer- und Indiumsignal zur Folge. Ein größerer Emissionswinkel entspricht höherer Oberflächensensitivität. b) Wie a), jedoch unter Verwendung von Synchrotronstrahlung mit den Energien $h\nu = 1133$ eV und $h\nu = 645$ eV für Cu2p bzw. In3d. Damit betragen die kinetischen Energien der Elektronen aus Kupfer- und Indiumzuständen jeweils 200 eV und die Informationstiefe ist einheitlich.

freien Weglängen sind ebenfalls angegeben. Durch die geringere kinetische Energie erhöht sich die Oberflächensensitivität der Messung am Synchrotron im Vergleich zu derjenigen im Labor. Dies erklärt sicher auch zum Teil den deutlich steileren Verlauf der Cu/In-Kurve der Probe Cu/In=0.77 gegenüber der Labormessung für Cu/In=0.89. Zusätzlich deutet der Verlauf aber auch einen stärker ausgeprägten Konzentrationsgradienten bei steigendem Kupferdefizit in diesem Bereich hin. Die stark kupferarme Probe weist ebenfalls ein deutliches zusätzliches Kupferdefizit an der Oberfläche auf.

Durch die freie Weglänge der Elektronen ist die Informationstiefe der XPS vorgegeben. Wie aus obiger Tabelle hervorgeht entspricht die Änderung des Emissionswinkels im Bereich von 0° bis 70° einer Änderung von λ im Bereich von 2.6 bis 0.89 nm für die Messung mit der Röntgenröhre (Cu) und von 1.6 bis 0.56 nm bei der Verwendung der Synchrotronstrahlung. Eine beobachtete deutliche Änderung des Konzentrationsverhältnisses geschieht folglich in dem durch die Messungen gegebenen Tiefenbereich. Damit ist unmittelbar ersichtlich, dass die Kupferverarmung bzw. -anreicherung in einem Bereich von 1-2 nm unterhalb der Oberfläche lokalisiert ist. In der Veröffentlichung von Liao *et al.* [102] (Abb.

4.12b) wurde MgK_α -Strahlung verwendet. Die Daten liegen damit, was die Informationstiefe für Cu2p betrifft, nahe an der hier gezeigten Synchrotronmessung, und der Verlauf der Cu/In-Kurve ist praktisch identisch mit der Probe Cu/In=0.77. Mittels Simulation des Konzentrationsprofils erhielten Liao *et al.* eine Kupferverarmung der obersten 1 bis 2 Atomlagen. Deshalb wurde das Ergebnis als kupferarme Oberflächenrekonstruktion interpretiert. Umgekehrt kann dementsprechend für die kupferreiche Probe auf eine kupferreiche Rekonstruktion geschlossen werden.

Die hier gefundenen Ergebnisse zum Tiefenprofil der $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche sind also eine Bestätigung der im vorigen Kapitel diskutierten Rekonstruktionsmodelle. Es konnte sowohl eine Anreicherung von Kupfer im Bereich der Oberfläche für Proben mit Kupferüberschuss, d.h. Cu/In>1 festgestellt werden, als auch die für die indiumreiche Zusammensetzung angenommene Kupferverarmung der obersten Atomlagen. Was den Längenmaßstab in dem sich die Konzentrationsgradienten bewegen betrifft, können hier nur Aussagen über die Größenordnung getätigt werden. Eine genauere Analyse erfordert den Abgleich der Daten mit einer Simulation des Tiefenprofils. Zusätzlich unterliegen die verwendeten freien Weglängen einem erheblichen Fehler.

Für die Identifizierung von Konzentrationsgradienten innerhalb von wenigen Nanometern von der Oberfläche und Oberflächenrekonstruktionen ist AR-XPS besonders geeignet da hier die Oberflächensensitivität dieser Methode ausgenutzt werden kann. Nachteil dabei ist allerdings dass mögliche tiefer liegende Konzentrationsgradienten auf einer Längenskala größer der XPS-Informationstiefe nicht identifiziert werden können. An dieser Stelle liefern AXES und GIXRD-Messungen an polykristallinem Material gegensätzliche Ergebnisse [109, 108]. Für epitaktische Proben konnte diese Fragestellung mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht beantwortet werden.

Darüber hinaus gilt das beobachtete Tiefenprofil nur für freie Chalkopyritoberflächen unter UHV-Bedingungen. Wie bereits in früheren Veröffentlichungen gezeigt wurde [110, 22] und auch in Kap. 6 dieser Arbeit nachgewiesen werden wird kann das Aufbringen der Puffer- oder Fensterschicht die Zusammensetzung des Chalkopyrits im Bereich der Grenzfläche zusätzlich verändern. Somit ist diese Analyse der freien Oberfläche sicherlich für das grundlegende Verständnis der Chalkopyrite notwendig, jedoch von begrenztem Nutzen für die Erklärung der Eigenschaften der Grenzfläche in Solarzellen.

4.7 Morphologie der (112)-Oberfläche

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebene Analyse der LEED-Daten ermöglicht die Bestimmung der Periodizität geordneter Strukturen der Chalkopyrit-Oberflächen und somit der Größe der Oberflächen-Einheitszelle. Nicht zugänglich ist jedoch die tatsächlich vorliegende atomare Struktur der (rekonstruierten) Oberfläche. Bereits für elementare und binäre Halbleiter kann der Schluss von Periodizität auf die Struktur problematisch sein und ist für ein ternäres System folglich noch komplexer. STM ist die Methode der Wahl um die Oberflächenstruktur leitender oder halbleitender Proben atomar aufgelöst zu bestimmen. Zusätzlich können wertvolle Informationen über die Morphologie sowie die elektrischen Eigenschaften der epitaktischen Schichten gewonnen werden. Dabei sollen wiederum Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung gegenübergestellt werden.

Übersicht der Morphologie mit SEM

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy*, SEM) lässt sich zunächst ein großflächiger Überblick über die Film-Morphologie verschaffen (Abb. 4.15). Bei geringer Vergrößerung ist die Oberfläche der kupferreichen Schicht (die angegebenen Stöchiometrien wurden mit XPS bestimmt, gelten also jeweils für die Oberfläche) nur schwach strukturiert, die Konturen der Domänen sind unscharf, weisen keine Vorzugsrichtung auf und erscheinen beliebig. Dagegen besitzt die leicht kupferarme Probe zahlreiche dreieckige Strukturen. Die stark kupferarme Probe enthält ebenfalls deutlich erkennbare, dreiseitige Pyramiden, die zwei unterschiedliche, um 180° zueinander rotierte Orientierungen aufweisen. Die Grundflächen der Pyramiden haben eine Länge im Bereich von $2 - 5\mu\text{m}$.

Bei stärkerer Vergrößerung erscheint die kupferreiche Schicht flach und glatt, mit dreieckigen *Vertiefungen* im Abstand von ca. 100 nm. Die Vertiefungen selbst besitzen eine laterale Ausdehnung bis zu 100 nm und sind einheitlich orientiert. Auf der Oberfläche befinden sich zudem im SEM hell erscheinende Inseln, die kreisförmig von kleineren Inseln umgeben sind. Aus diesem Grund wird geschlossen, dass diese Inseln gewachsene Strukturen sind und nicht etwa Verunreinigungen die beim Transport entstanden sind.

Die leicht indiumreiche Probe besteht bei starker Vergrößerung aus dreieckigen Pyramiden. Deren Stufen haben scharfe Kanten die in den Ecken einen Winkel von 60° einschließen. Ähnliches gilt auch für die Defektverbindung, hier brechen die Terrassen jedoch teilweise

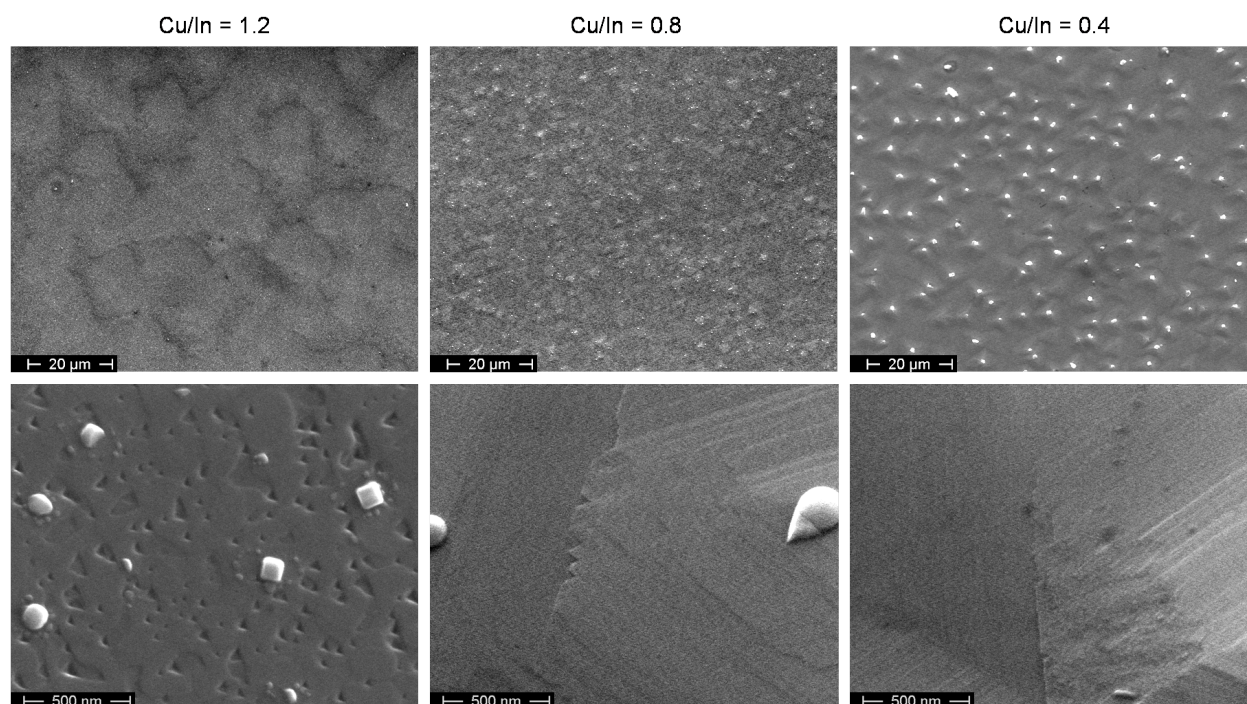


Abb. 4.15: SEM-Bilder der $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche für unterschiedliche Stöchiometrien.

ab, insgesamt erscheint die Oberfläche rauer.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sämtliche auf $(111)_{zb}$ -Substraten gewachsene Proben im SEM dreieckige Strukturen aufweisen. Kupferreiche Proben besitzen eine glatte Oberfläche mit Vertiefungen während indiumreiche Proben Inseln bilden. Dies lässt auf ein durch die Cu_{2-x}Se -Phase unterstütztes Lagenwachstum bei kupferreichen Proben schließen, während kupferarme Proben zu einem inselartigen oder Mischwachstum tendieren.

Wachstumsmodus

Zur genaueren Untersuchung des Wachstumsmodus werden nun die STM-Daten betrachtet. In Abb. 4.16a sind Übersichtsbilder einer leicht indiumreichen Schicht auf einem $\text{GaAs}(111)\text{A}$ Substrat gezeigt. Wiederum erkennt man deutlich die dreiseitigen Pyramiden, die in diesem Fall eine eindeutige Vorzugsorientierung aufweisen. In Abb. 4.16b ist eine Probe vergleichbarer Zusammensetzung gezeigt, hier diente jedoch $\text{Si}(111)$ als Substrat. Es treten ebenfalls Pyramiden mit deutlich erkennbaren Stufen und flachen Terrassen auf. Hier ist die Orientierung der Pyramiden allerdings nicht einheitlich, sondern es liegen zu gleichen Anteilen um 180° rotierte Pyramiden vor. In diesem Zusammenhang sollen zwei Fragen geklärt werden: Welcher Mechanismus bestimmt die Bildung der dreiseitigen Pyra-

miden und was ist die Ursache der Zwillingsbildung.

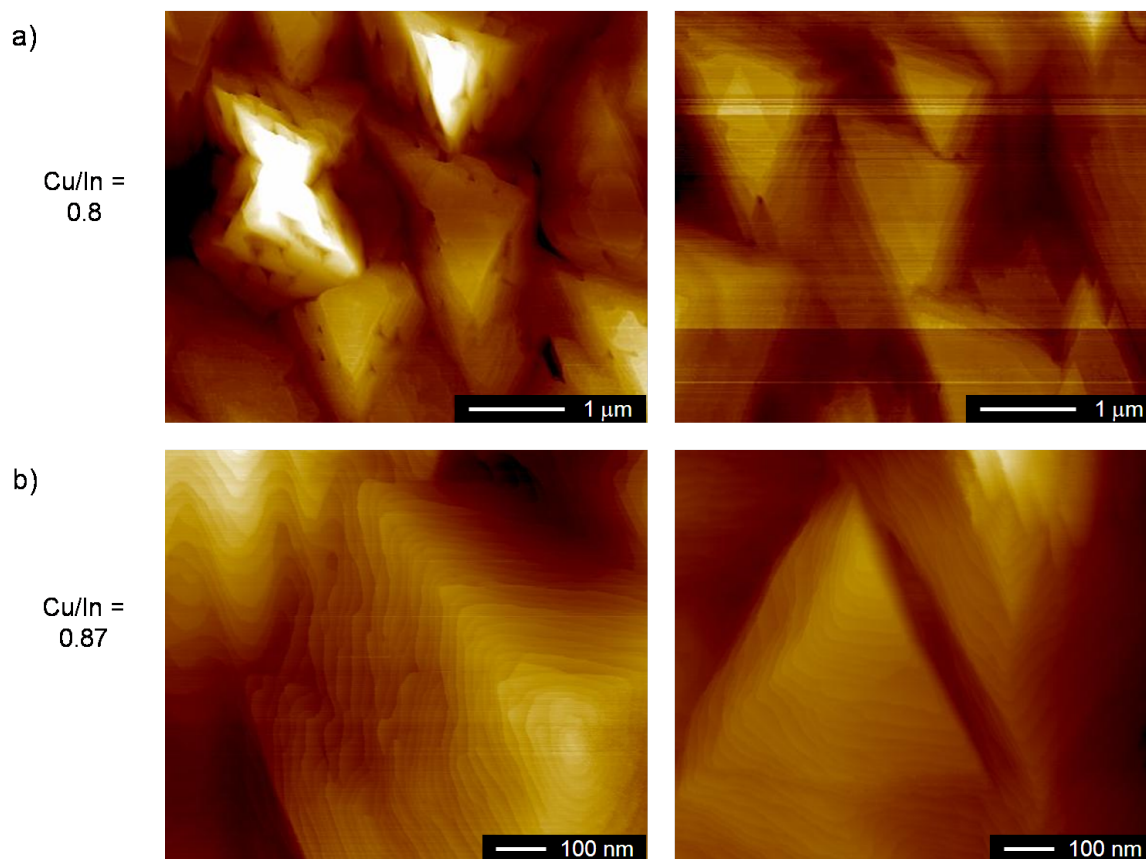


Abb. 4.16: Übersichtsbilder der nah-stöchiometrischen, indiumreichen $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche. Die Probe in a) wurde auf $\text{GaAs}(111)\text{A}$ gewachsen und ist ca. 100 nm dick ($U = 2.0 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$). Die Daten in b) stammen von einer ca. 250 nm dicken Probe auf $\text{Si}(111)$ ($U = 2.0 \text{ V}$, $I = 1.0 \text{ nA}$).

Der Grund für die pyramidenartigen Strukturen mit dreizähliger Symmetrie ist im Aufbau der $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche und ihren Stufenkanten zu suchen. Die Struktur zweier Doppellagen von Atomen (Kationen-terminiert) ist in Abb. 4.17 dargestellt. Es lassen sich dabei folgende Arten von Stufenkanten unterscheiden: es existieren drei Stufen deren Selen- bzw. Anionenatome *eine* ungesättigte Bindung, und diesen jeweils gegenüberliegend drei weitere Stufen, deren Selenatome *zwei* ungesättigte Bindung besitzen. Da ungesättigte Bindungen energetisch ungünstig sind, ist die Ausbildung der Stufenkanten mit zwei ungesättigten Selen-Bindungen unterdrückt, womit sich die Pyramidenstruktur mit den drei verbliebenen Kanten erklärt [94]. Treffen zwei dieser Kanten in der Ecken einer Pyramide aufeinander schließen sie einen Winkel von 60° ein.

Weiterhin zu unterscheiden sind Stufenkanten mit wechselnder Folge der Kationen Cu-In-Cu-In-... (zwei der abgebildeten Kanten, gegenüberliegend) entlang der $[2\bar{2}0]$ -Richtung und Kanten mit der Abfolge Cu-Cu-In-In-... (vier Kanten). Mit dieser Unterscheidung lassen sich Abweichungen von der gleichseitigen Grundfläche erklären, da je nach Abfolge der Kationen eine bestimmte Art von Kanten energetisch günstiger ist. Insgesamt sind die beobachteten Abweichungen von der gleichseitigen Grundfläche jedoch nur schwach, weshalb auf einen geringen Einfluss der Kationenfolge auf die Ausbildung der Stufenkanten geschlossen werden kann.

Mit der beschriebenen Beschaffenheit der (112)-Oberfläche der Chalkopyrite können auch die mit LEED beobachteten 120° -Domänen erklärt werden, wie sie beim Wachstum auf ebenen kubischen (111)-Substraten entstehen. Durch Rotation um 120° lassen sich die Pyramiden und damit auch Stufenkanten mit einer ungesättigten Bindung ineinander überführen. Dies gilt jedoch *nicht* für die Chalkopyritstruktur, weshalb deren Orientierung bei der Rotation geändert wird. Damit lassen sich die im LEED sichtbaren Domänen erklären.

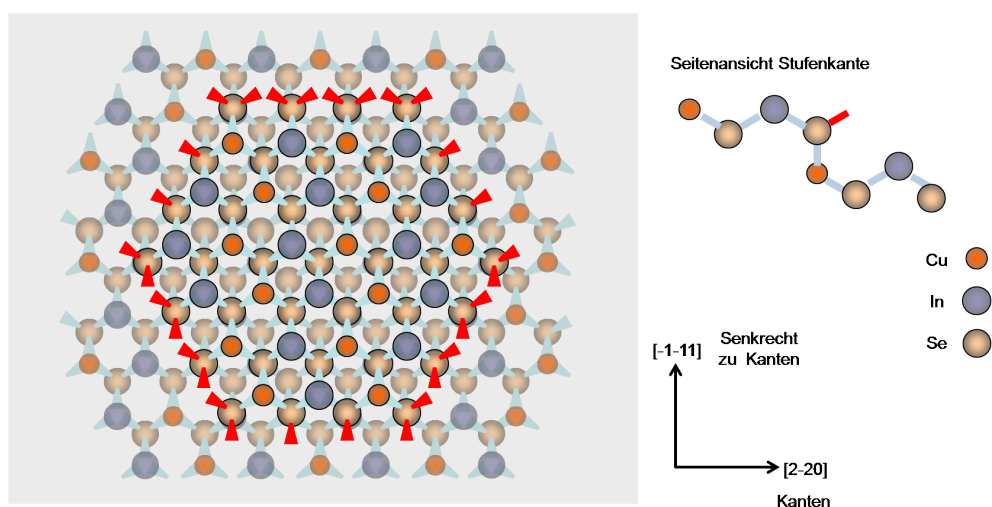


Abb. 4.17: Zwei Doppellagen von Atomen der $\text{CuInSe}_2(112)\text{A}$ -Oberfläche. Es liegen zwei Arten von Stufenkanten vor, nämlich solche mit einer und mit zwei ungesättigten Bindungen am Selenatom. Aus der energetischen Bevorzugung der Stufenkanten mit einer ungesättigten Bindung je Atom ergibt sich die dreieckige Grundfläche der Pyramiden. nach [94].

Zwillinge sind, im Gegensatz zu 120° -Rotationsdomänen, um $\pm 60^\circ$ oder um 180° gegenüber der Bezugsrichtung gedreht und entstehen durch Stapelfehler während des Schichtwachstums. Da die CuInSe_2 -Schichten (112)-Orientierung besitzen, handelt es sich um Stapel-

fehler bei der Abfolge der (112)-Ebenen. Dies geschieht wenn eine neue Atomlage einen Wurtzit- anstelle eines Zinkblendeplatzes einnimmt [100]. Beobachtet wurden aus Stapelfehlern resultierende Zwillinge in dieser Arbeit auf Si(111)-Substraten, in der Literatur findet man sie für sowohl für Silizium- als auch auf GaAs(111)B-Substraten (Anionen-terminiert). Sie sind dagegen auf GaAs(111)A unterdrückt. Folglich treten die Stapelfehler verstärkt bei Anionen-terminierter Oberfläche auf. Dieser Einfluss des Substrats lässt vermuten, dass die Zwillinge vorrangig bereits während des initiellen Wachstums auf dem Substrat entstehen. Dagegen scheint die Zwillingsbildung durch Stapelfehler im Chalkopyrit eine geringere Rolle zu spielen.

Hochaufgelöste STM an CuInSe₂(112)

Grundsätzlich gestaltet es sich äußerst schwierig, atomare Auflösung mit STM an CuInSe₂-Schichten zu erreichen. Die Herstellung geordneter Oberflächen ist in den zur Defektbildung neigenden Chalkopyriten wesentlich komplizierter als in elementaren oder binären Halbleitern. Selbst Proben die Beugungsexperimenten eine geordnete Struktur aufweisen erreichen keine hohe Auflösung im STM. Einige mögliche Ursachen für diese Schwierigkeiten werden am Ende des Abschnitts diskutiert. Zuvor werden einige hochaufgelöste Daten vorgestellt. Abb. 4.18a zeigt die typische Beschaffenheit der Terrassen einer leicht kupferarmen (112)-Probe. Diese erscheinen auf einem größeren Maßstab betrachtet atomar glatt (Abb. 4.16b), bei höherer Auflösung jedoch stark aufgeraut. Dies ist insofern verwunderlich, als die Reflexe im LEED-Bild eine geordnete Oberfläche erwarten lassen. Eine Periodizität der Struktur lässt sich nicht erkennen, zudem ist der typische Abstand der Maxima und Minima im Bereich von 2-10 nm zu groß, um mit Rekonstruktionen bzw. der Chalkopyrit-Einheitszelle in Verbindung gebracht zu werden. Die Stufenkanten erscheinen nicht gerade sondern mäandrieren leicht. Die Stufenhöhe beträgt 0.5 - 0.6 nm, liegt also wie zu erwarten im Bereich einer Atom-Doppellage.

Oberflächen mit einer Zusammensetzung im Bereich der Defektverbindung (Abb. 4.18b) besitzen die selbe raue und ungeordnete Oberflächenstruktur. Die Stufenkanten sind vergleichsweise gerade und die Höhe der Stufen in diesem Bild beträgt ca. 2 nm, umfasst also mehrere Doppellagen.

Auf einer stöchiometrischen Oberfläche konnte, wenn auch mit hohem Rauschen, eine periodische Struktur mit atomarer Längenskala aufgelöst werden (Abb. 4.18c). Oberhalb dieses vergrößert dargestellten Bereichs erkennt man wiederum deutlich Löcher von fehlenden Atomen. Der atomar aufgelöste Bereich zeigt nach Anwendung des Fourier-Filters

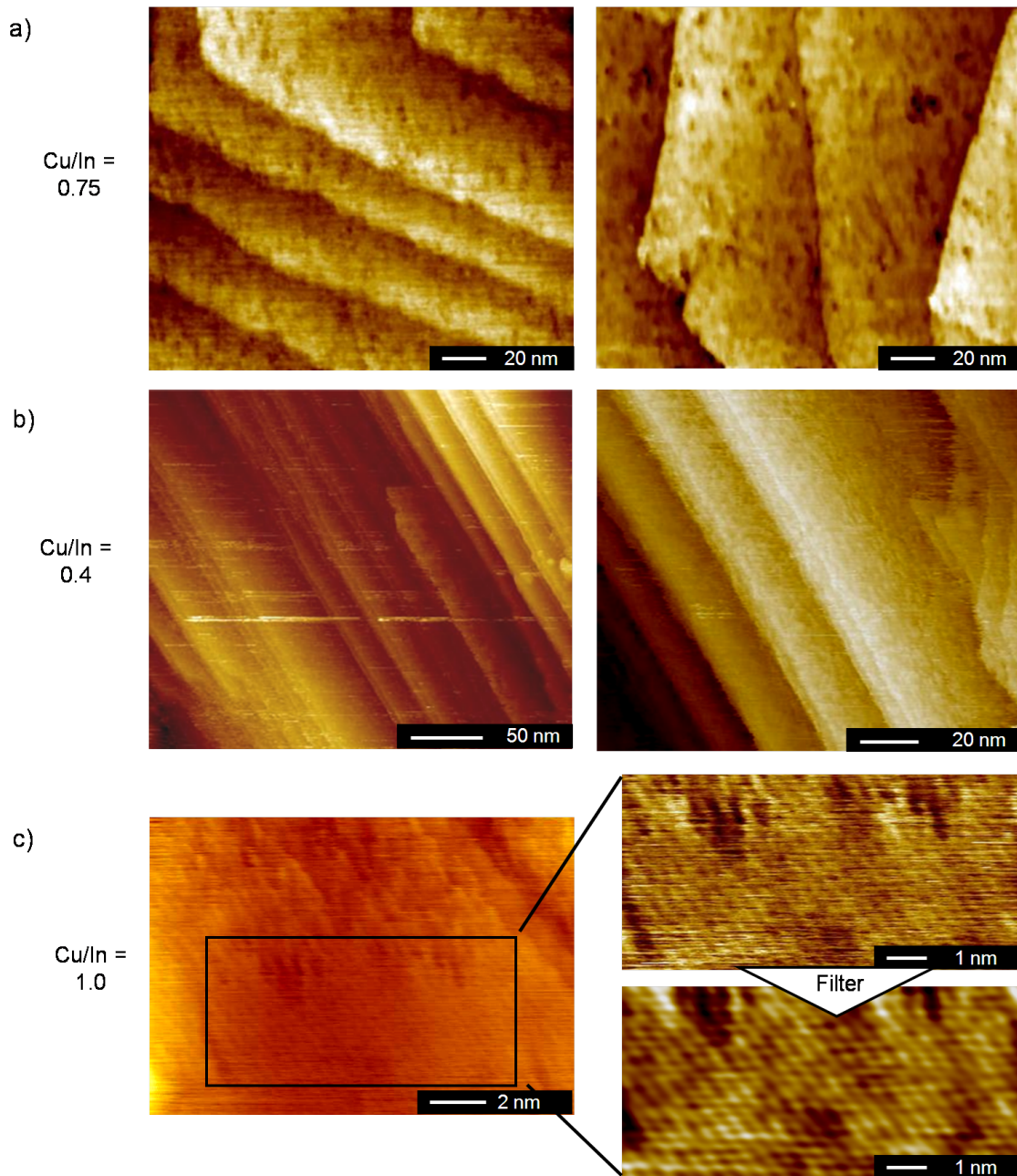


Abb. 4.18: a) Hochaufgelöste STM an einer indiumreichen $\text{CuInSe}_2(111)$ -Probe (Si(111)-Substrat). Deutlich erkennbar ist die aufgeraute Struktur der Oberfläche ($U = 2.0$ V, $I = 0.2$ nA). b) STM an der (112) der Defektverbindung CuIn_3Se_5 (GaAs(111)A-Substrat). Die Oberfläche ist wiederum aufgeraut, die Stufen umfassen mehrere Atomlagen ($U = 2.0$ V, $I = 0.2$ nA). c) STM mit atomarer Auflösung an einer stöchiometrischen $\text{CuInSe}_2(112)$ -Probe (Si(111)-Substrat). Die Schicht weist zahlreiche Defekte und Bereiche gänzlich fehlender Atomen auf ($U = 1.5$ V, $I = 0.8$ nA).

eine hexagonale Struktur mit zahlreichen Defekten.

An dieser Stelle sollen noch einige mögliche Gründe für die Schwierigkeiten bei der STM-Analyse der Chalkopyrite allgemein angegeben werden.

Das Bild mit atomarer Auflösung (Abb. 4.18c) zeigt nur sehr kleine geordnete Bereiche, dazwischen liegen Löcher fehlender Atomlagen. Diese Rauigkeit ist konsistent mit den (zahlreichen) Bildern bei denen atomare Auflösung nicht erreicht werden konnte, da hier die Defektdichte offenbar noch höher ist. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass auf atomar flach erscheinenden Terrassen die Oberfläche wegen zahlreicher fehlender Atome und Defekte stark aufgeraut ist. Dies erschwert das Erzielen atomarer Auflösung. Abhilfe könnte die Verwendung kupferreich präparierter Proben schaffen, die auf Basis der LEED-Bilder eine langreichweitige Ordnung und deutlichere Chalkopyritstruktur zeigen.

Hinzu kommen noch mögliche Wechselwirkungen zwischen Probe und STM-Spitze: Diese wird durch das Messen häufig schnell unbrauchbar, was an einer chemischen Reaktion der Tunnelspitze aus Wolfram mit den Selenatomen der Chalkopyritoberfläche liegen könnte, aber auch daran, dass aufgrund der Rauigkeit und der lateralen Variation der Bandkantenpositionen [83] Zusammenstöße zwischen Spitze und Probe auftreten.

Weiterhin erzeugt die Tunnelspannung ein lokales E-Feld, das die Position des Fermi-Niveaus und somit auch die Defektbildungsenergie beeinflussen kann [110]. Mit dieser Annahme wäre es denkbar, dass das Annähern der STM-Spitze und das Anlegen der Spannung eine lokale Änderung der Zusammensetzung bewirkt. Dies könnte die Abhängigkeit der CITS-Bilder (*current imaging tunneling spectroscopy*) von der *Polung* der anfänglichen Spannung bzw. der Richtung der abgefahrenen Spannungsrampe erklären.

Trotz dieser Schwierigkeiten besitzen die STM-Messungen an Chalkopyriten enormes Potential: Neben der Aufklärung der atomaren Struktur können mit Tunnelspektroskopie auch Informationen über die lokalen elektronischen Eigenschaften gewonnen werden. Gelingt dies, könnte der Einfluss der Punktdefekte an der Oberfläche auf die elektronische Struktur festgestellt werden.

4.8 Struktur der (001)-Oberfläche

Nach der eingehenden Betrachtung der wegen ihrer niedrigen Energie in CuInSe_2 dominierenden (112)-Oberfläche, sollen nun die niedrig indizierten Flächen (001) und (220) analysiert werden. Besonders die Ableitung der Kristallrichtungen aus dem LEED-Bild der (001)-Oberfläche ist für die Bandstrukturmessungen in Kap. 5.2 von Bedeutung. Die CuInSe_2 (001)-Schichten wurden auf $\text{GaAs}(100)$ -Substraten gewachsen. Wie in Kap. 3.1 beschrieben sind verschiedene Orientierung der Chalkopyriteinheit zelle relativ zu einem Substrat mit Zinkblendestruktur denkbar. Für das spezielle System $\text{CuInSe}_2/\text{GaAs}(100)$ tritt jedoch *ausschließlich* die CuInSe_2 (001)-Oberfläche auf, das bedeutet die c-Achse des Chalkopyrits ist stets senkrecht zur Substratoberfläche orientiert [87, 88]. Man erhält somit dreidimensionales epitaktisches Wachstum und domänenfreie CuInSe_2 -Schichten. Mögliche Gründe hierfür liegen zu einen in der Minimierung der Verspannungsenergie zwischen GaAs und CuInSe_2 : Die GaAs -Gitterkonstante kleiner ist als diejenige des CuInSe_2 (vgl. Abb. 3.1), gleichzeitig gilt für die CuInSe_2 -Einheitszelle $c > 2a$. Der Gitterfehler ist also minimal wenn die c-Achse senkrecht zur Oberfläche steht. Der selbe Mechanismus wird auch für das Wachstum von CuGaSe_2 auf GaAs beobachtet. Außerdem wurde als Erklärung die geringere Oberflächenenergie der (001)- verglichen mit (200)/(020)-Oberfläche angeführt [88]. Aus diesem Grund wird im folgenden nur die CuInSe_2 (001)-Oberfläche betrachtet und die (200)/(020)-Orientierung außer acht gelassen.

Entsprechend der Vorgehensweise in Kap. 4.4 soll auch für die (001)-Oberfläche die Einheitszelle und Brillouinzone aus der Chalkopyritordnung abgeleitet werden. Dazu werden zunächst die BZs des Zinkblendegitters (kubisch-flächenzentriert) und der Chalkopyritstruktur (tetragonal-raumzentriert) betrachtet (Abb. 4.19a). Für das kubische System erhält man eine quadratische BZ der (001)-Oberfläche, wobei die Eckpunkte mit den X-Punkten der Volumen-BZ abschließen. Die BZ der (001)-Oberfläche des Chalkopyrits ist ebenfalls quadratisch, die Ecken werden durch die Projektionen der N-Punkte begrenzt und sind demnach um 45° gegenüber der Zinkblende-BZ rotiert. Somit bewirkt die Chalkopyritordnung im Fall der (001)-Oberfläche eine $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion gegenüber der Zinkblendeoberfläche.

Die nicht-rekonstruierte CuInSe_2 (001)-Oberfläche ist in Abb. 4.19b dargestellt, die zugehörigen Einheitszellen für Zinkblende und Chalkopyritordnung sind eingezeichnet. Entsprechend der Oberflächen-BZs sind diese um 45° gegeneinander rotiert und die Seiten der

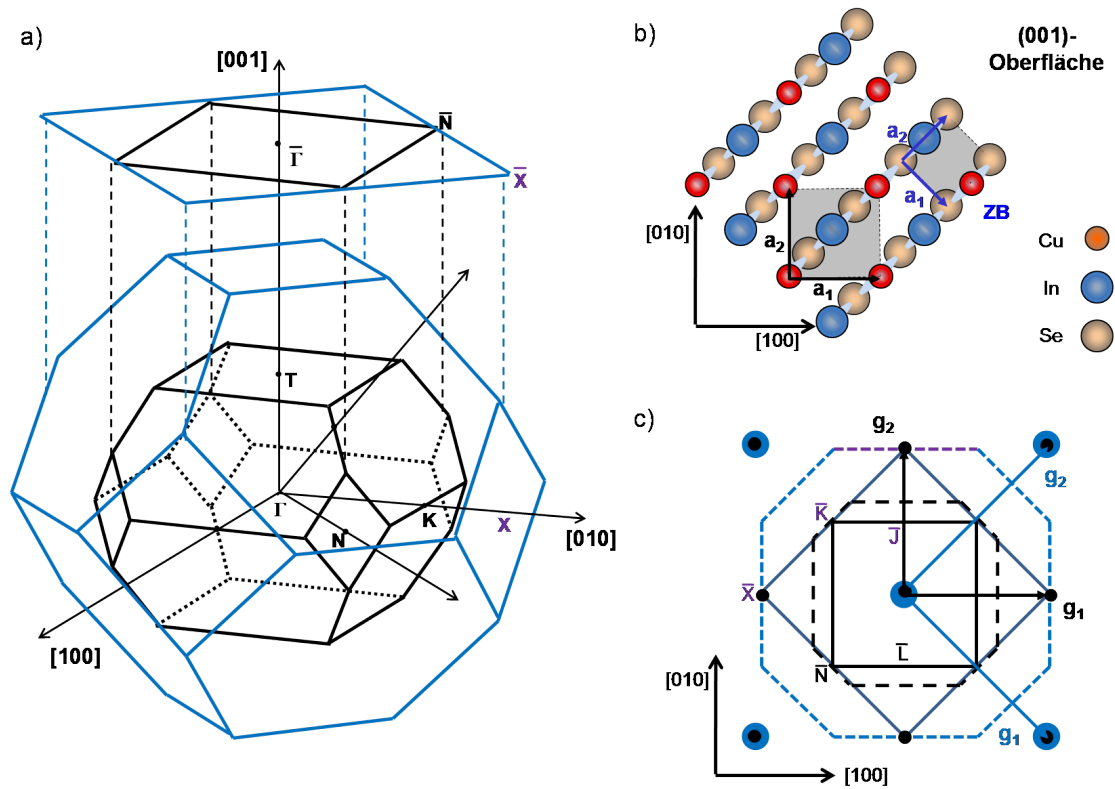


Abb. 4.19: a) Volumen-Brillouinzone und die daraus abgeleitete Oberflächen-BZ der (001)-Oberfläche für Chalkopyrit (schwarz) und Zinkblende (blau). b) Aus der Volumenstruktur abgeleitete $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche (Kationen-terminiert). Eingezeichnet sind die Einheitszellen für Chalkopyrit- und Zinkblendeordnung. c) Aus der Zinkblende- (blau) und Chalkopyritordnung abgeleitete LEED-Spots der (001)-Oberfläche. Ebenfalls eingezeichnet sind die Projektionen der Volumen-BZs (gestrichelt) und die Oberflächen-BZs.

Chalkopyrit-Einheitszelle um den Faktor $\sqrt{2}$ verlängert. Die zugehörigen reziproken Gitterpunkte der Oberflächen sind ebenfalls abgebildet, zusammen mit den Oberflächen-BZs und den Projektionen der Volumen-BZs.

Um den Ladungsausgleich der polaren Oberfläche zu gewährleisten muss jedoch eine Umordnung der (001)-Oberfläche verglichen mit der Volumenstruktur stattfinden. Dabei stellt sich die Frage ob, wie im Fall der (112)-Oberfläche, die Chalkopyriteinheitszelle beibehalten wird, oder ob eine zusätzliche Vergrößerung der Oberflächeneinheitszelle stattfindet. Im Experiment beobachtet man eine (4×2) -Rekonstruktion der Zinkblende-Ordnung (Abb. 4.20). Auffallend ist dabei die einheitliche Orientierung der (4×2) -Rekonstruktion, da die $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche eine vierzählige Rotationssymmetrie besitzt und aus diesem Grund zwei um 90° rotierte Domänen der (4×2) -Rekonstruktion zulässt. Diese Domänen-

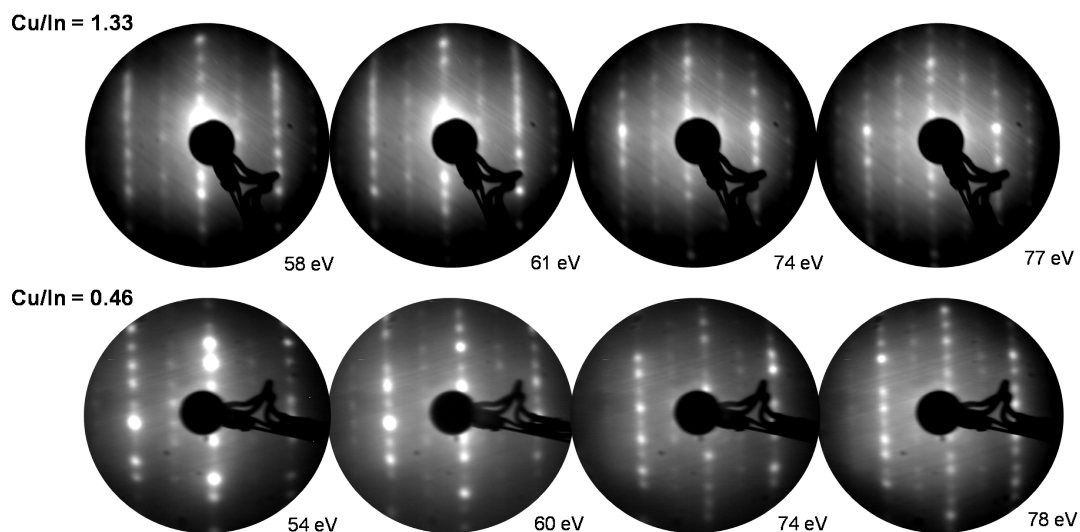


Abb. 4.20: LEED-Daten für $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberflächen unterschiedlicher Zusammensetzung. Die (4×2) -Rekonstruktion bleibt über einen weiten Bereich von Oberflächenstöchiometrien erhalten.

bildung wird jedoch durch die Verwendung eines gestuften Substrats (Oberflächennormale ist um 2° gegenüber der $[100]$ -Richtung verkippt) und das daraus folgende gestufte Aufwachsen der Epischicht unterdrückt. Dabei findet offensichtlich eine Ausrichtung der Rekonstruktion an den Stufenkanten statt. Die Streifen in den LEED-Bildern entsprechen der Richtung senkrecht zu den Terrassen. Bezüglich der rechteckigen Oberflächeneinheit zelle der (4×2) -Rekonstruktion bedeutet dies, dass sich deren kurze Seite ($\times 2$ -Periodizität) entlang der Stufenkanten ausrichtet und die lange Seite senkrecht zu den Stufen liegt.

Auffällig im Vergleich zur (112) -Oberfläche ist, dass sich keine Veränderung der Rekonstruktion für die kupferarme Oberfläche beobachten lässt. Trotz der sehr unterschiedlichen Stöchiometrien der in Abb. 4.20 gezeigten Proben bleibt die (4×2) -Rekonstruktion erhalten. Es wird vermutet, dass für kupferreiche Proben überschüssiges Cu_{2-x}Se in Form von Inseln an der Oberfläche segregiert [95]. Zwischen diesen Bereichen liegt die kupferarme (4×2) -Rekonstruktion der Chalkopyritoberfläche vor [111].

Die Rekonstruktion der $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht [111, 82]. Dabei handelte es sich ebenfalls um mittels MBE auf $\text{GaAs}(100)$ gewachsene Proben, die mit der Selen-Decapping-Technik für die Untersuchung im UHV präpariert wurden. Diese Proben wiesen zunächst eine facettierte (1×1) -Oberfläche auf. Diese konnte mittels Argon-Ionen-Beschuss und Heizen auf 350°C in eine $(4 \times 2)/(2 \times 4)$ -Oberfläche (2

Domänen) und schließlich in die (4×2) -Rekonstruktion überführt werden. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde die facettierte (001)-Oberfläche für Wachstumstemperaturen unterhalb von 500°C beobachtet, durch Erhöhung der Substrattemperatur auf 550°C konnte die (4×2) -Rekonstruktion (1 Domäne) jedoch direkt nach dem Wachstum erhalten werden. Angelehnt an vorhandene Strukturmodelle zur Beschreibung der (4×2) -Rekonstruktion der (001)-Oberfläche Zinkblende-artiger Halbleiter (s. [112]) wurde in [111] eine mögliche Anordnung der Atome an der $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche vorgeschlagen. Demnach findet eine Dimerisierung der Selenatome entlang der $[110]$ -Richtung statt, was einer Vergrößerung der Zinkblende-Einheitszelle um den Faktor $\times 4$ entspricht. In den Lücken zwischen Selenatomen lagern sich Kupfer- und Indiumadatome an. Deren wechselnde Abfolge entlang $[\bar{1}10]$ sowie die Ordnung des unterliegenden Chalkopyritgitters ergibt die $\times 2$ -Periodizität. Die Atome der Oberflächenrekonstruktion weisen eine vom Volumenmaterial abweichende chemische Umgebung auf und konnten von Deniouzou *et al.* als zusätzliche Komponenten mit XPS identifiziert werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben konnte dagegen keine sekundären Komponenten aufgelöst werden.

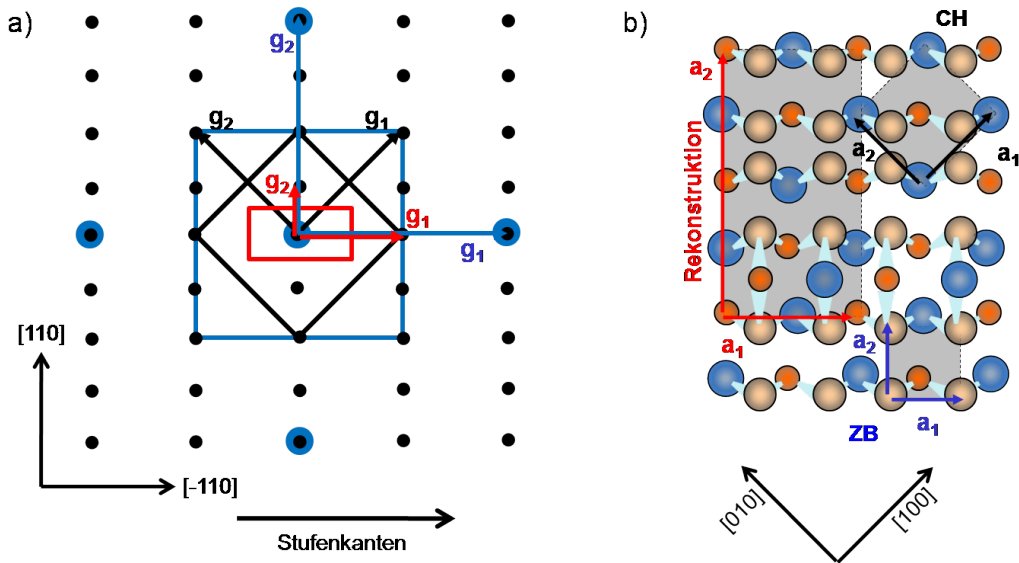


Abb. 4.21: LEED-Bild der (4×2) -Rekonstruktion und die abgeleitete Oberflächen-BZ (rot). Daraus ergibt sich die Oberflächen-Einheitszelle der Rekonstruktion. Nach dem Modell aus [111] ist diese realisiert durch eine Dimerisierung der Selenatome entlang der $[110]$ -Richtung und Kupfer- sowie Indium-Adatome.

Während die $\times 4$ -Periodizität für sämtliche der hergestellten Proben sehr deutlich ausgeprägt war erscheinen die Reflexe der $\times 2$ -Periodizität mit vergleichsweise geringer Intensität. Dies gilt für den gesamten betrachteten Energiebereich der Elektronen. Gemäß dem oben

vorgestellten Modell wird die $\times 2$ -Periodizität durch die Kationen-Ordnung hervorgerufen, weshalb die schwache Intensität der $\times 2$ -Reflexe als eine teilweise Abwesenheit der Chalkopyritordnung aufgefasst werden kann. Den Ergebnissen aus Kap. 4.5 entsprechend führt eine Kupferverarmung zur Aufhebung der Chalkopyritordnung an der (112)-Oberfläche. Dieses Verhalten konnte allerdings nicht für die (001)-Orientierung beobachtet werden da die (4×2) -Rekonstruktion auch bei starker Kupferverarmung erhalten bleibt.

Die Analyse der LEED-Daten der verwandten Systeme CuInS_2 [50] und CuGaSe_2 [113, 114] ergaben jeweils eine (4×1) -Rekonstruktion. Gemäß obiger Herleitung induziert bereits die Chalkopyritordnung des Kationenuntergitters eine $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion, die (4×1) -Periodizität ist demnach nur durch eine ungeordnetes Kationenuntergitter und damit der Abwesenheit einer langreichweitigen Chalkopyritordnung an der Oberfläche zu erklären. Trotz der Tatsache, dass die (2×4) -Rekonstruktion der $(100)_{zb}$ -Oberfläche auch in binären Halbleitern (d.h. nur ein Element im Kationenuntergitter) beobachtet wird [115, 116], kann durch den Vergleich mit den verwandten Chalkopyritsystemen die Existenz der (4×2) -Rekonstruktion in CuInSe_2 als Indiz dafür gewertet werden, dass hier tatsächlich eine Chalkopyritordnung an der Oberfläche vorliegt.

Abschließend bleibt zu sagen, dass die (4×2) -Rekonstruktion nur ein Hinweis und das daraus abgeleitete Strukturmodell lediglich eine Möglichkeit der tatsächlich vorliegenden Struktur der $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche darstellen. Ohne zusätzliche Informationen, beispielsweise aus *ab initio*-Rechnungen oder Rastertunnelmikroskopie lässt sich die tatsächliche Oberflächenstruktur eines solch komplexen Systems wohl nicht ermitteln.

4.9 Struktur der (220)-Oberfläche

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Rekonstruktionen der polaren Oberflächen (112) und (001) untersucht. Die (112)-Oberfläche zeigte dabei keine über die Chalkopyritordnung hinaus gehende Vergrößerung der Oberflächeneinheit zelle. Zudem ist die rekonstruierte Oberfläche aufgrund der niedrigen Defektbildungsenergien sehr stabil [96]. Diese Defektbildung an polaren Oberflächen ist notwendig, da eine Oberflächenladung ungleich Null ein sich über die Atomlagen hinweg aufbauendes elektrostatisches Feld zur Folge hätte (*Elektrostatische Katastrophe*). In binären Halbleitern mit Zinkblende-Struktur ist die unpolare (110)-Oberfläche dagegen wegen der gleichen Anzahl an Kationen und Anionen ladungs-

neutral. In typischen Zinkblende-Halbleitern wie GaAs und ZnSe rekonstruieren daher die polaren Oberflächen $(100)_{zb}$ und $(111)_{zb}$ während die $(110)_{zb}$ -Oberfläche nur eine Relaxierung der Atompositionen zeigt [117]. Die $(220)/(204)$ -Oberflächen der Chalkopyrite verhalten sich jedoch grundsätzlich anders. Wächst man CuInSe_2 epitaktisch auf $\text{GaAs}(110)$ -Substrate facettiert die Oberfläche vollständig in (112) -Ebenen, wie mit SEM-Aufnahmen deutlich zu erkennen ist [89]. Diese schließen mit der (220) -Fläche einen Winkel von 35.4° ein (Abb. 4.22a,b) [96]. Theoretische Betrachtungen ergeben, dass die Oberflächenenergie der defektstabilisierten (112) -Flächen trotz des Flächenzuwachses durch Facettierung geringer ist als die Energie der defektfreien $\text{CuInSe}_2(220)$ -Oberfläche (s. Abb. 4.11a). Da also keine stabile $\text{CuInSe}_2(220)$ -Oberfläche im stöchiometrischen bis kupferarmen Bereich existiert, kann diese auch nicht epitaktisch hergestellt werden. Aus diesem Grund wird hier auf eine Analyse der Flächeneinheit zelle verzichtet.

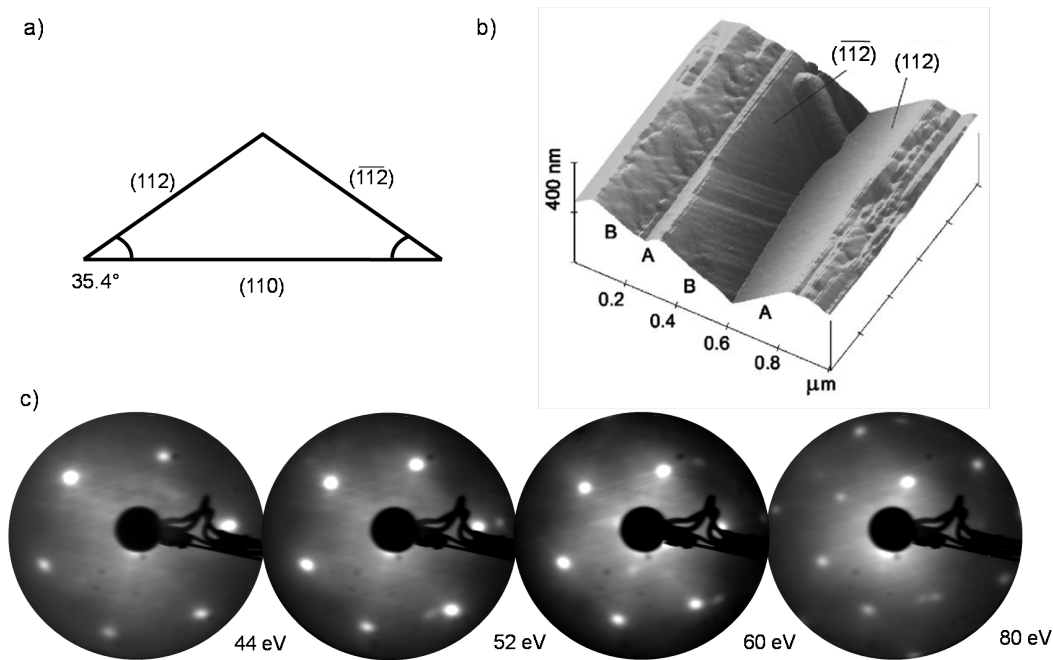


Abb. 4.22: a) Facettierung der (220) -Oberfläche des CuInSe_2 in $(112)A$ - und $(112)B$ -Flächen beim epitaktischen Wachstum auf $(110)_{zb}$ -Substrate (nach [96]). b) Facettierung der Oberfläche im SEM [89]. c) LEED-Bilder der um 35° Grad gegen die Normale rotierten $\text{CuInSe}_2(220)$ -Oberfläche ($\text{Cu}/\text{In}=0.57$). Die Reflexe entsprechen dem hexagonalen Bild der (112) -Oberfläche der Defektstruktur.

Die Facettierung der Oberfläche lässt sich auch mittels einer LEED-Analyse belegen. Das Beugungsbild senkrecht zur Oberfläche zeigt eine vollständige Facettierung, was sich an

der Bewegungsrichtung der Reflexe bei Änderung der kinetischen Energie der Elektronen erkennen lässt. Diese weisen eine einheitliche Vorzugsrichtung in ihrer Laufrichtung auf, eine zentrale 0. Ordnung deren Position unabhängig von der kinetischen Energie ist, fehlt. Rotiert man die Probe gegenüber dem einfallenden Elektronenstrahl um ca. 35° in Laufrichtung der Facettenreflexe, erhält man das bekannte hexagonale LEED-Bild der kupferarmen (112)-Oberfläche (Abb. 4.22c). Dies stellt nicht nur einen unabhängigen Beleg für die Facettierung der (220)-Oberfläche in um 35° gegen die Oberflächennormale verkippte (112)-Oberflächen dar. Zusätzlich wird so bewiesen dass die Facettenflächen eine *geordnete* Oberfläche besitzen.

Gemäß [89] enthalten die Facetten Typ A- und Typ B-Oberflächen, was bedeutet dass je eine Oberfläche durch Metall- und eine durch Selenatome terminiert ist. Aufgrund der Kupferverarmung der Oberflächen und der damit einhergehenden Abwesenheit einer Überstruktur der (112)-Flächen konnten hier auch keine möglichen Unterschiede in den LEED-Daten ausgemacht werden.

Passend zu diesen Beobachtungen, aber umso bemerkenswerter ist, dass die (220)-Fläche auch durch Spaltung von Einkristallen nicht zugänglich ist. Bei Spaltung entlang $\{220\}$ -Ebenen entstehen Mikrofacetten die ebenfalls (112)-Oberflächen besitzen. Die Hauptsplattenebenen in CuInSe_2 sind $\{101\}$ und $\{112\}$ [47].

Abschließende Betrachtung der epitaktischen CuInSe_2 -Schichten

Abschließend soll der Einfluss von Stöchiometrie und Orientierung auf Schichtqualität und Beschaffenheit der Oberfläche diskutiert werden.

Die epitaktisch gewachsene (112)-Oberfläche zeigt wenn überhaupt nur eine schwache Facettierung, nur teilweise treten in LEED-Bildern Streifen die von Terrassen herrühren auf. Eine Abhängigkeit von der Stöchiometrie ist dabei nicht zu erkennen. Das Schichtwachstum ist durchgehend geordnet, wobei eine Tendenz zum Inselwachstum für kupferarme Proben zu beobachten ist. Damit geht eine Verbreiterung der LEED-Reflexe einher, was für eine schwächere Ordnung an der Oberfläche spricht. Die Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung von Tiwari *et al.* zeigt, dass mit zunehmender Kupferverarmung die β -Phase (Defektverbindung) verstärkt zur α -Phase hinzukommt [118].

Die (001)-Proben wurden im nah-stöchiometrischen Bereich präpariert und wiesen eine geordnete, rekonstruierte Oberfläche ohne Facetten auf. Eine Analyse der Stöchiometrieabhängigkeit mit SEM von Siebentritt *et al.* ergab eine zunehmende Tendenz zur Facet-

tenbildung der epitaktischen $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche mit abnehmendem Kupfergehalt des Materials [119]. Daraus lässt sich ableiten, dass im nah-stöchiometrischen und kupferreichen Bereich eine Oberflächenrekonstruktion existiert die energetisch günstiger als die defekt-stabilisierten $\{112\}$ -Facetten ist. Dies gilt für den kupferarmen Bereich nicht.

Auf $\text{GaAs}(110)$ -Substraten ergaben sich mit Präparationsbedingungen für nah-stöchiometrische CuInSe_2 -Schichten facettierte Oberflächen, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Liao *et al.*. Eine Facettierung wird beispielsweise auch für das Wachstum von CuInS_2 auf $\text{Si}(110)$ beobachtet [104]. Dies entspricht auch den theoretischen Ergebnissen, wonach die Oberflächenenergie der nicht-facettierten (220)-Oberfläche in einem weiten Stöchiometriebereich oberhalb der facettierten (112)-Oberfläche liegt [117].

Daraus lassen sich folgende allgemeine Tendenzen ableiten:

- Die Kristallqualität nimmt für kupferarme Proben durch Einbau der Defektphase ab. Ebenso nimmt die Tendenz zur Facettierung bei abnehmendem Kupfergehalt zu. Kupferreiche Proben zeigen dagegen in (112)-Orientierung besonders scharfe LEED-Reflexe, das geordnete Wachstum ist möglicherweise durch vorhandenes Cu_{2-x}Se begünstigt.
- Die Stabilität der Oberfläche nimmt in der Reihe (112) - (001) - (220) ab. Der Energiegewinn durch Defektbildung bei der Stabilisierung polarer Oberflächen überwiegt den energetischen Vorteil unpolarer Oberflächen.

5 Bandstrukturmessungen an epitaktischen CuInSe₂-Schichten

Die elektronische Struktur erklärt und bestimmt die makroskopischen Eigenschaften eines Festkörpers, wie beispielsweise die mechanische Stabilität, elektrische Leitfähigkeit und optische Absorption. Maßgeblich dafür sind die Valenzelektronen, die für die chemische Bindung im Festkörper und die Leitung verantwortlich sind. Deren Zustände sind in der Bandstruktur zusammengefasst. Eine korrekte Beschreibung mittels theoretischer Modelle erfordert eine gute Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des untersuchten Materials. Jedoch ist diese theoretische Beschreibung in vielen Fällen nicht trivial: das häufig verwendete System der Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*, DFT) [120] versagt immer wieder bei bestimmten Fragestellungen und benötigt auf das jeweilige Problem zugeschnittene Verfeinerungen. Um die Fehler der DFT aufzudecken und die Nachbesserungen bei der Berechnung der Materialeigenschaften zu überprüfen ist der Vergleich mit dem Experiment unerlässlich.

Als Beispiel für die auftretenden Abweichungen seien hier, auch wegen ihrer Nähe zu den Chalkopyriten, die II-VI-Halbleiter genannt. Wie bei anderen Halbleitern auch unterschätzt die DFT die Bandlücke um 50 - 100% [121]. So erhält man mit DFT für ZnO und ZnS Werte von $E_g = 0.51$ und 1.76 eV gegenüber experimentellen Bandlücken von 3.44 bzw. 3.8 eV. Der Grund für diese Diskrepanz ist die ausschließliche Beschreibung des Grundzustandes in den Kohn-Sham-Gleichungen der DFT. Angeregten und unbesetzten Zuständen kommt dagegen keine physikalische Bedeutung zu.

Verschiedene Konzepte existieren um die theoretische Vorhersage der Bandlückenenergie zu verbessern, wobei für Halbleiter vor allem die *GW*-Methode hervorzuheben ist. Ein weiteres Problem der DFT in diesen Materialien ist die fehlerhafte Beschreibung der stark lokalisierten d-Elektronen in der Nähe des Valenzbandes. In II-VI-Halbleitern wird die Bindungsenergie dieser d-Elektronenzustände von der DFT unterschätzt, was zusätzlich zu einer falschen Berechnung der Dispersion der p-Elektronenzustände führt. Für die Zn3d

Zustände in ZnS erhält man mit DFT einen Wert von $E_B = 6.91$ eV, das Ergebnis der Photoemission beträgt dagegen 8.9 eV [122]. Hier kommt die Abweichung durch eine unzureichende Beschreibung der Lokalisierung der Elektronen in DFT zustande.

Die Methode der Wahl zur experimentellen Bestimmung der Valenzbandstruktur ist die Photoelektronenspektroskopie, die sowohl eine Messung der Zustandsdichte (winkelintegriert oder an polykristallinem Material) als auch eine impulsabhängige Bestimmung der Bandstruktur (winkel aufgelöste Messung an einkristallinen Proben) erlaubt. Die Photoemissionsintensität kann mit der Spektralfunktion aus Bandstrukturrechnungen identifiziert werden, was einen direkten Vergleich zwischen Theorie und Experiment erlaubt [73].

5.1 Bandstrukturrechnungen für Chalkopyrite

Die wichtigsten Aspekte der Bandstruktur der Chalkopyrite wurden bereits in Kap. 2.1 angesprochen. Wie andere Verbindungshalbleiter auch besitzen sie gegenüber Elementhalbleitern den Vorteil der direkten Bandlücke und damit eines höheren Absorptionskoeffizienten. Verglichen mit II-VI-Verbindungen bewirkt die p-d-Abstoßung in Chalkopyriten eine bessere Anpassung der Bandlücke an das Sonnenspektrum und macht diese so erst für die Photovoltaik interessant. Diese fundamentalen Eigenschaften der elektronischen Struktur der Chalkopyrite sind bereits seit längerem bekannt und verstanden. In diesem Kapitel soll hingegen eine detaillierte Studie der Valenzbandstruktur des CuInSe_2 präsentiert und modernen Bandstrukturrechnungen gegenübergestellt werden.

In der Literatur finden sich zahlreiche theoretische Studien der Bandstruktur des CuInSe_2 , die bedeutendsten darunter sollen hier vorgestellt werden. Die ersten Ergebnisse zur Bandstruktur der Chalkopyrite sind in [2] zusammengefasst. Experimentell konnte darin unter anderem die energetische Aufspaltung der Zustände am Valenzbandmaximum nachgewiesen werden. In einer vereinfachten Beschreibung der Bandstruktur geht man von der Zinkblendestruktur aus und fügt darin die Kationenordnung des Chalkopyrits ein. Zwei Mechanismen sorgen für die beobachtete Aufspaltung: Das tetragonale Kristallfeld und die Spin-Bahn-Aufspaltung. In CuInSe_2 ist Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} aufgrund der geringen tetragonalen Verzerrung klein und beträgt ≈ 0 eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ergibt sich aus derjenigen für Zinkblende, unter Berücksichtigung des Kupfer-d-Elektronenanteils. In

CuInSe_2 wurde Δ_{so} experimentell zu 0.23 eV bestimmt [9]. Erste Bandstrukturechnungen zu I-III-VI₂-Verbindungen finden sich bei Poplavnoi *et al.* [123]. Dabei wurde ein nicht selbstkonsistentes, empirisches Pseudopotential verwendet, die resultierende Bandstruktur hat wenig mit den hier gefundenen experimentellen Ergebnissen gemeinsam.

Die erste Rechnung unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie wurde von Bendt *et al.* [124] veröffentlicht, eine Studie unterschiedlicher Kupfer-Chalkopyrite unter Verwendung dieser Methode stammt von Jaffe und Zunger aus dem Jahr 1983. Diese Rechnung gibt einen Überblick über die wesentlichen Bestandteile des Valenzbandes und berücksichtigt einige wesentliche Mechanismen der Ausbildung der elektronischen Struktur, wie die p-d-Abstoßung (s. Abb. 5.1a). Andere Charakteristika wie die Lücke der Zustandsdichte (*density of states*, DOS) fehlen in dieser Rechnung.

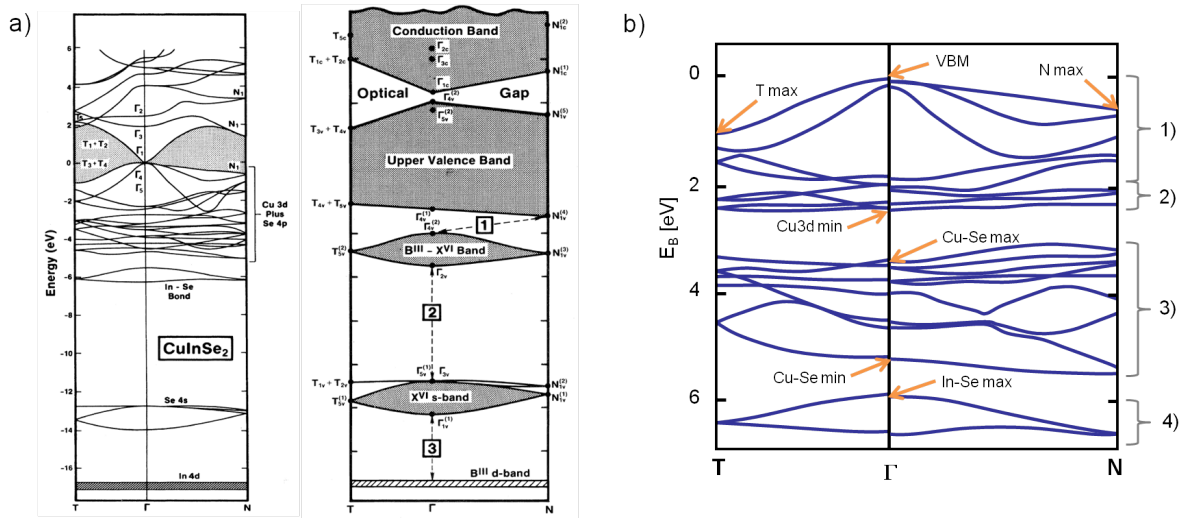


Abb. 5.1: a) Bandstruktur für CuInSe_2 und Elemente des Valenz- und Leitungsbandes der Chalkopyrite aus [125]. Die Bandstruktur wurde mittels DFT unter Verwendung der elektronischen Korrelation nach Ceperley-Alder berechnet. b) Bandstruktur in DFT-LDA-Näherung nach Belhadj *et al.* [8].

Als Ausgangspunkt für verbesserte Methoden zur Berechnung unbesetzter und korrelierter Elektronenzustände und ebenso bedeutend für den Vergleich mit experimentellen Daten ist die DFT in der lokalen Dichtenäherung (*local density approximation*, LDA). Mit heutigen Computern kann die Berechnung der DFT-LDA-Bandstruktur für viele Festkörper routinemäßig durchgeführt werden, die dann als Referenz für die Optimierung der Rechenmethoden herangezogen werden können. Die wesentlichen Bestandteile des CuInSe_2 -Valenzbandes sollen anhand der DFT-LDA-Rechnung von Belhadj *et al.* [8] (Abb. 5.1b) vorgestellt werden. Dieses lässt sich wie folgt unterteilen:

1. Am Valenzbandmaximum (VBM) befinden sich die dispersiven Bänder der antibindenden Cu3d-Se4p-Zustände. Diese werden am Γ -Punkt durch das Kristallfeld Δ_{cf} und die Spin-Bahn-Wechselwirkung Δ_{so} aufgespalten.
2. Zu höheren Bindungsenergien hin folgen die nichtbindenden Cu3d-Bänder, die nur eine schwache Dispersion und somit eine hohe Lokalisierung aufweisen. Unterhalb davon befindet sich die Zustandslücke, die in den Rechnungen eine Breite von ca. 1 eV aufweist.
3. Unterhalb der Lücke folgen die bindenden Cu3d-Se4p-Bänder, die ebenfalls deutlich dispergieren und überwiegend Selen-Charakter besitzen.
4. Nach einer weiteren Zustandslücke folgen die In5s-Se4p-Bänder im Bereich von $E_B = 6$ eV.

Insbesondere die Bandlückenenergie von Halbleitern wird von der DFT-LDA-Rechnung in vielen Fällen deutlich unterschätzt. Dies erfordert Verbesserungen im Austausch- und Korrelationspotential der Rechnung und für angeregte Zustände. Für CuInSe₂ wurde die Bandlücke in sX-LDA-Ansatz (screened-exchange) berechnet [126] und liegt mit 0.96 eV deutlich näher am experimentellen Wert von 1.04 eV als LDA mit 0.17 eV [14]. Die Bindungsenergien charakteristischer Zustände (s. Abb. 5.1b) sind für verschiedene Rechnungen in folgender Tabelle zusammengefasst. Sämtliche Energien sind in Elektronenvolt (eV) angegeben.

Quelle	Jaffe [125]	Zhang [14]	Belhadj [8]	Maeda [126]	Exp.
E_g	-0.2	0.17	-	0.96	1.04 [2]
VBM	0	0	0	0	0
Δ_{cf}	0.03	-	0.03	-	-
Δ_{so}	-	0.1	0.1	-	-
N max.	0.63	-	0.52	0.53	-
T max.	1.01	-	1.01	0.95	0.7
Cu3d min.	-	2.45	2.4	2.2	2.2
Cu-Se max.	-	3.36	3.34	3.07	2.9
Cu-Se min.	4.66	4.87	5.08	-	5.0
In-Se max.	5.52	5.47	5.85	-	5.9
In-Se min.	6.32	6.04	6.56	-	6.7

Für die korrekte Interpretation der ARPES-Messungen müssen auch mögliche Oberflächenzustände berücksichtigt werden. Diese wurden in [127] für die ideale $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche berechnet. Die darin gefundenen Oberflächenzustände und Oberflächenresonanzen treten ausschließlich im Bereich des Leitungsbandminimums auf und beeinflussen die Valenzbandstruktur daher nicht.

Bandstruktur der Defektverbindungen

Stellt man CuInSe_2 unter kupferarmen Bedingungen her, so führt dies wie in Kap. 2.2 beschrieben zum Einbau von Defekten in das Chalkopyritgitter, hauptsächlich liegen dabei V_{Cu} und In_{Cu} -Defekte vor. Der Grund für die hohe Stabilität dieser Defekte ist der Energiegewinn durch Ladungstransfer unter Bildung des $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ -Komplexes [17]. Die Defekte liegen daher häufig im Verhältnis 2:1 vor [26]. Gleichzeitig sind sie wegen der Kompensation in hohem Maße elektrisch inaktiv, was die guten elektronischen Eigenschaften des Materials bei hoher Defektdichte aufrecht erhält.

Zunächst wird der Einfluss der Defektbildung auf die Struktur betrachtet. V_{Cu} und In_{Cu} beeinflussen das Indium- und das Selenuntergitter nicht. Dagegen ändert sich die Koordination der Selenatome: Diese sind in CuInSe_2 tetraedrisch an je 2 Cu- und In-Atome gebunden. In den Defektverbindungen treten auch die Konfigurationen 1 Cu, 1 V_{Cu} und 2 In sowie 1 In_{Cu} , 1 V_{Cu} und 2 In je Selenatom auf. Lässt man unterschiedliche Konzentrationen des Defektkomplexes $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$ in CuInSe_2 zu, so ergeben sich daraus die Defektverbindungen $\text{Cu}_3\text{In}_7\text{Se}_{12}$, CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 etc. Diese liegen auf der pseudobinären Verbindungslinie $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ (vgl. Abb. 2.3).

Laut den Berechnungen von Zhang *et al.* [17] können die Defektkomplexe untereinander wiederum eine geordnete Struktur im Kristall einnehmen. Für die Verbindung CuIn_5Se_8 erhält man dann entlang der [110]-Richtung folgende Abfolge von Ebenen auf dem Cu-Untergitter: Cu - V_{Cu} - In_{Cu} - V_{Cu} - Cu - ... Für beliebige Cu/In-Verhältnisse ist eine solch langreichweitige Ordnung von Defektkomplexen jedoch nicht zu erwarten. Wahrscheinlicher ist dagegen das Auftreten verschiedener Polytypen von Defektverbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung, die insgesamt eine uneinheitliche Ordnung im Cu-Untergitter ergeben. Daraus resultiert die sphaleritartige Struktur der Defektverbindungen.

An dieser Stelle soll der Effekt der Kupferverarmung auf die elektronische Struktur diskutiert werden, der in Kap. 5.4 experimentell nachgewiesen werden soll. Dazu ist eine vergleichende DFT-Rechnung für CuInSe_2 und CuIn_5Se_8 [14] in Abb. 5.2b gezeigt. Wäh-

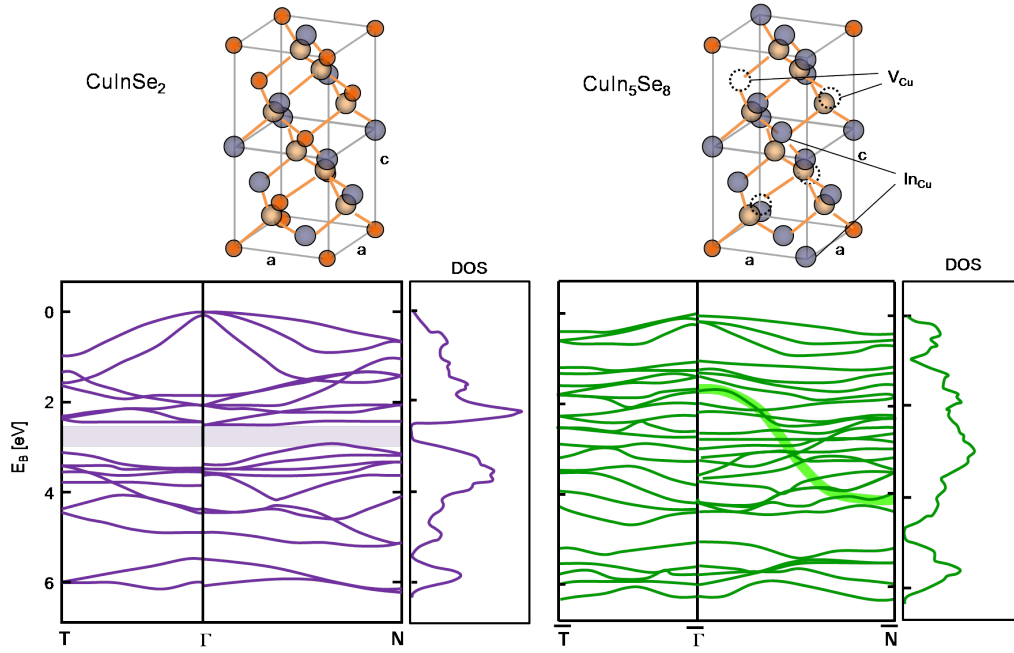


Abb. 5.2: Räumliche Struktur, Valenzbandstruktur und Zustandsdichte für CuInSe_2 und die Defektverbindung CuIn_5Se_8 , reproduziert nach [14].

rend die Zustandsdichte in CuInSe_2 ein ausgeprägtes und scharfes Maximum bei $E_B \approx 2$ eV, also im Bereich der nichtbindenden $\text{Cu}3d$ -Zustände aufweist, fehlt dieses Maximum in der DOS des CuIn_5Se_8 . Genauso fehlt auch die Zustandslücke in der Defektverbindung, die in CuInSe_2 am Γ -Punkt gemäß den Bandstrukturrechnungen bis zu 1 eV und nach Integration über die gesamte Zustandsdichte immer noch 0.2 eV beträgt. Beide Befunde sind ein Resultat der mit der Kupferverarmung deutlich verringerten p-d-Abstoßung in den Defektverbindungen. Der für die Anwendung in der Photovoltaik wesentliche Effekt ist die damit einhergehende Absenkung der energetischen Position des Valenzbandmaximums, was eine Aufweitung der Bandlücke zur Folge hat. Bandstrukturrechnungen ergeben, nach Korrektur des Fehlers der DFT-LDA für CuIn_3Se_5 Werte von 1.21 eV, 1.22 eV [128], und 1.26 eV [14] und für CuIn_5Se_8 1.38 eV [13] und 1.42 eV [14]. Tatsächlich handelt es sich dabei vorrangig um eine Vergrößerung der Bandlücke durch Absenkung des Valenzbandmaximums, welche die Position des Leitungsbandminimums nur wenig ändert. Dies wird in den Bandanpassungsexperimenten in Kap. 6 noch thematisiert werden.

Betrachtet man die Valenzbandstruktur der Defektverbindung fällt zunächst die im Vergleich zu stöchiometrischem Chalkopyrit stark erhöhte Anzahl der Bänder auf, die nun sehr dicht beieinander liegen. Weiterhin beobachtet man eine deutliche Reduktion der Bandbreite und damit der Dispersion der Zustände, was auf eine höhere Lokalisation, besonders der

Cu-Se-Zustände, schließen lässt. Dies ist vor dem Hintergrund der hohen Dichte an V_{Cu} -Fehlstellen plausibel. Rechnungen zeigen eine sehr geringe Ladungsdichte um V_{Cu} -Plätze, während die Ladungsdichte um Selen-Atome durch das Kupferdefizit kaum verändert wird [14].

5.2 $\text{CuInSe}_2(001)$

Zuerst sollen die Bandstrukturmessungen an $\text{CuInSe}_2(001)$ -Schichten gezeigt werden, da für diese Orientierung die Hochsymmetrierichtungen Γ -T und Γ -N des k-Raumes experimentell gut zugänglich sind. Um die gemessene Bandstruktur mit einer bestimmten Richtung des reziproken Raumes zu identifizieren ist eine einheitliche Phase und Orientierung der Probe und deren Kenntnis notwendig. Wie in Kap. 4.8 gezeigt liegt diese Situation für die $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche vor: das GaAs-Substrat induziert ein einheitliches (001)-Wachstum der Epischicht und die Terrassen bewirken eine makroskopische Orientierung der zweizähligen Oberflächenrekonstruktion.

Die ARPES-Messungen konzentrieren sich hauptsächlich auf den Bereich um den Γ -Punkt, da hier das Maximum der besetzten Zustände liegt und die effektive Masse der Lochzustände durch den Bandverlauf gegeben ist. Die effektive Masse ist eine fundamentale Größe in Halbleitern und bestimmt den Transport von Löchern im Valenzband.

5.2.1 k_{\perp} -Messung (Γ -T)

Um die gemessene Position im k-Raum senkrecht zur Oberfläche k_{\perp} mit der kinetischen Energie der Photoelektronen in Verbindung zu bringen ist die Kenntnis des inneren Potentials V_0 sowie die Annahme freier Elektronen-Endzustände im Festkörper erforderlich (Kap. 3.2.4). V_0 ist eine zunächst unbekannte Größe die aber ungefähr der Energiedifferenz zwischen Valenzbandminimum und Vakuumniveau entsprechen sollte. Die Bestimmung von V_0 für $\text{CuInSe}_2(001)$ erfolgte hier durch Messung der Valenzbandspektren bei unterschiedlicher Anregungsenergie. Ist man dann in der Lage, einen Symmetriepunkt in den Messdaten zu identifizieren, dann setzt man diesen gleich einem Symmetriepunkt des k-Raumes und erhält unter Verwendung von Gl. 3.19 das innere Potential.

Dazu wurde eine k_{\perp} -Messung (Normalemission, Variation der Anregungsenergie) mit dem niederenergetischen Gitter am TGM7 durchgeführt. Die $\text{CuInSe}_2(001)$ -Probe wurde auf

$\text{GaAs}(100)$ gewachsen und zeigte die (4×2) -Rekonstruktion, die Stöchiometrie betrug $\text{Cu}/\text{In} = 0.52$ bzw. $(\text{Cu}+\text{In})/\text{Se} = 0.97$. Zum Transfer vom Integrierten System an das Synchrotron wurde die Probe mit einer Selenschicht bedampft, die nach dem Einschleusen in die Analysekammer am Strahlrohr durch Heizen auf 250°C wieder entfernt werden konnte [82]. Die Messdaten sind in Abb. 5.3a dargestellt. Das Valenzbandmaximum wurde mit einer Anregungsenergie von $h\nu = 15$ eV gemessen, was durch einen Vergleich mit möglichen k_\perp -Werten ($\Gamma\text{-T} = 0.541 \text{ \AA}$) mit dem Γ -Punkt der 3. Brillouin-Zone (BZ) gleichgesetzt wurde. Typische Werte des inneren Potentials liegen im Bereich von 10 eV, weshalb eine Identifizierung des gemessenen Valenzbandmaximums mit einer höheren oder niedrigeren BZ ausgeschlossen ist. So erhält man $V_0 = (9.0 \pm 1.0) \text{ eV}$.

Mit der Kenntnis des inneren Potentials kann der Photoemissionspfad für verschiedene Anregungsenergien und Emissionswinkel im k -Raum angegeben werden (Abb. 5.3b). Außerdem kann für die oben gezeigten Messdaten unter Verwendung der Gl. 3.19 die $E(k)$ -Matrix berechnet werden. In der 2. Ableitung nach der Energie (Abb. 5.3c) erkennt man deutlich dispergierende Strukturen, unter anderem zwei Bänder in der Nähe des VBM (entsprechend Band I und III) sowie im Bereich der bindenden Cu-Se-Bänder. Dispergierende Strukturen in k_\perp -Messdaten zeugen eindeutig von einem wohlgeordneten dreidimensionalen Elektronensystem und bestätigen damit die Möglichkeit die Valenzbandstruktur des CuInSe_2 mit ARPES zu messen.

Vergleicht man die gemessene Bandstruktur mit der Rechnung von [8] für $\Gamma\text{-T}$, findet man für sämtliche wesentliche Teile des Valenzbandes eine Übereinstimmung. Die beiden dispergierenden Lochbänder I und III werden aufgelöst, jedoch erhält man im Experiment für Band I eine leicht reduzierte Bandweite. Ebenfalls sichtbar sind die schwach dispergierenden Cu3d-Zustände, wobei die einzelnen Bänder aufgrund ihrer energetischen Nähe nicht vollständig aufgelöst sind. Die Lücke zu den bindenden Cu-Se-Zuständen ist in den Messdaten reduziert (Abstand der Maxima 2. Ableitung $\Delta E_{\text{gap}} = 0.6 \text{ eV}$, in der Rechnung 0.94 eV). Auch für diesen Bereich ist die Entsprechung von experimentell beobachteten Strukturen und der Rechnung überzeugend. Die beiden In-Se-Bänder sind deutlich aufgelöst und an der korrekten Bindungsenergie um 6 eV.

Die Verwendung des hochenergetischen Gitters ermöglicht die Messung mit einem weiten Bereich von Anregungsenergien und macht somit die elektronischen Struktur über mehrere BZs hinweg zugänglich. Dies ermöglicht einerseits die Überprüfung der erwarteten Periodizität der Bandstruktur, die der Chalkopyritstruktur für $\Gamma\text{-T}$ entsprechen sollte. Zusätzlich

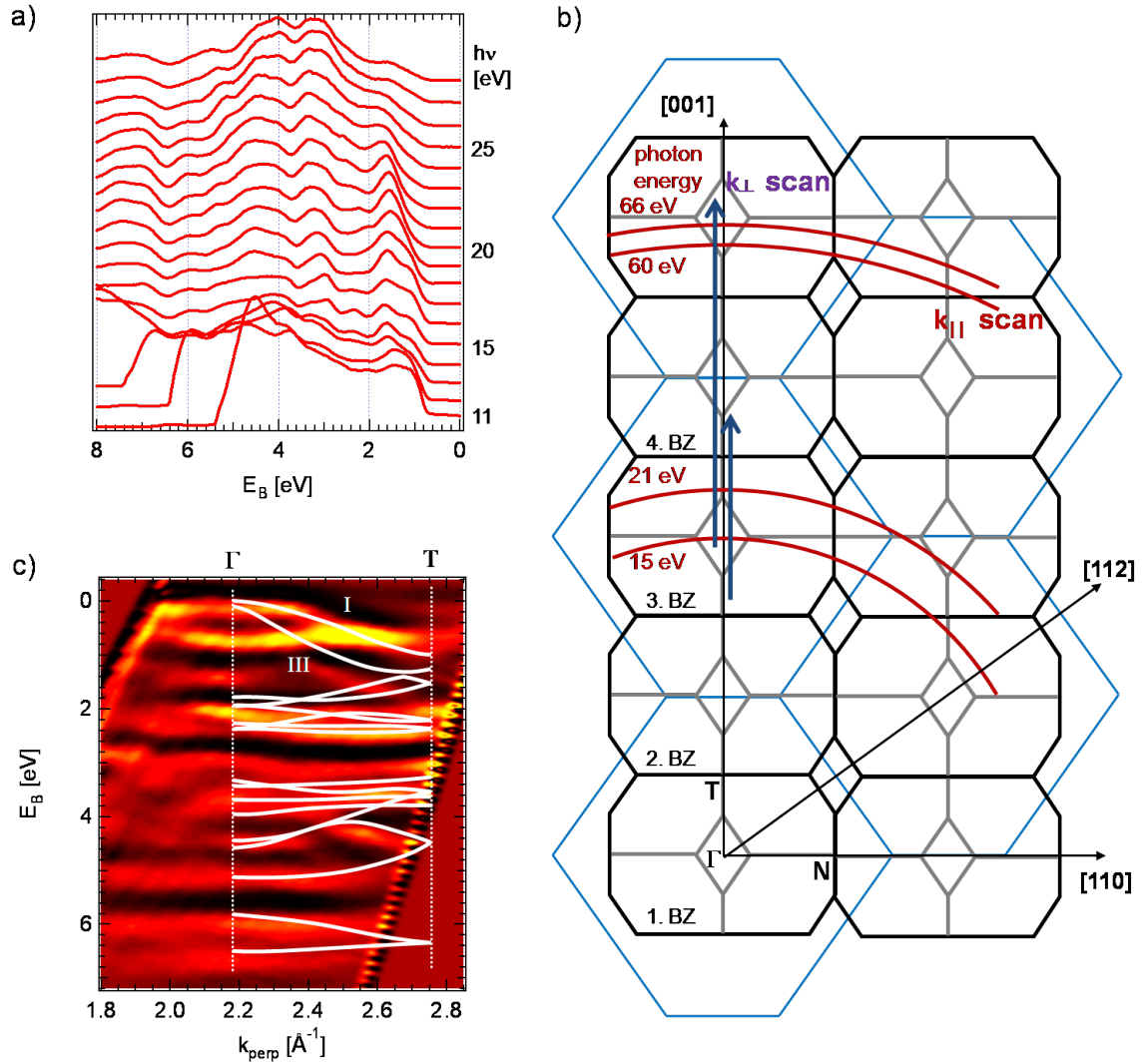


Abb. 5.3: a) Waterfall-Plot der Rohdaten der k_{\perp} -Messung einer leicht kupferarmen CuInSe₂(001)-Oberfläche. Die Anregungsenergien umfassen den Bereich des niedereenergetischen Gitters am TGM7. b) Photoemissionspfade für k_{\perp} - und k_{\parallel} -Messungen an der CuInSe₂(001)-Oberfläche für elektronische Zustände am VBM unter Verwendung des abgeleiteten inneren Potentials. c) Bandstrukturplot der Daten aus a). Die 2. Ableitung der Rohdaten nach der Energie wurde in eine $E(k)$ -Matrix umgerechnet und mit der DFT-Rechnung der gemessenen Kristallrichtung (hier: Γ -T) aus [8] überlagert. Das VBM der Messdaten wurde $E_B = 0$ gesetzt.

kann der Einfluss der Anregungsenergie auf die gemessenen Spektren beobachtet werden. Für diese Messreihe wurde eine weitere Probe mit einem oberflächlichen Cu/In-Verhältnis von 1.3 präpariert. Trotz der von obigem Beispiel deutlich abweichenden Oberflächenstöchiometrie erhält man praktisch deckungsgleiche Bandstrukturdaten, wie die folgenden

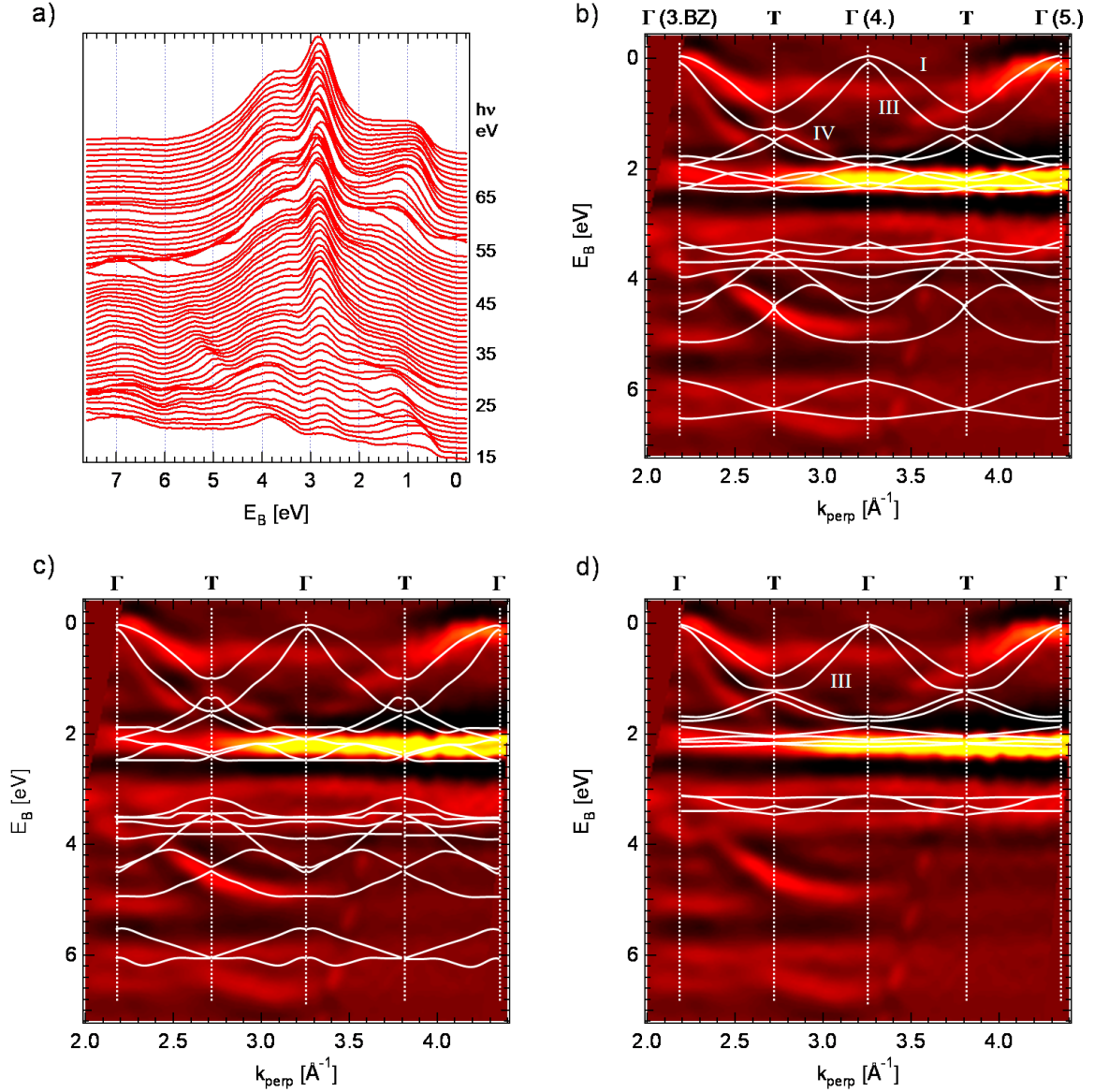


Abb. 5.4: a) Waterfall-Plot der k_{\perp} -Messung einer nah-stöchiometrischen CuInSe₂(001)-Probe mit dem hochenergetischen Gitter des TGM7-Strahlrohres. b), c), d) Vergleich des Bandstrukturplot der k_{\perp} -Messung mit Bandstrukturechnungen. b) [8], c) [14], d) [126].

Ergebnisse belegen.

Die im Anregungsenergiebereich von 15 bis 72 eV gemessenen Rohdaten sind in Abb. 5.4a dargestellt. Dispersierende Zustände am VBM sind über die gesamte Energiespanne hinweg sichtbar. Zusätzlich beobachtet man einen Transfer von spektralem Gewicht, der mit der Änderung des Photoionisationswirkungsquerschnitts (photoionization cross section, PICS)

der elektronischen Zustände des Valenzbandes zu erklären ist (s. Kap. 3.4.3). Für Anregungsenergien um 15 eV sind die Wirkungsquerschnitte der Kupfer- und Selen-Elektronen ähnlich weshalb die zugehörigen Zustände in den Spektren ein vergleichbares spektrales Gewicht aufweisen. Für Cu3d-Elektronen ändert sich der Querschnitt im relevanten Energiebereich nur schwach, dagegen sinkt er besonders für Se4p Elektronen beträchtlich (vgl. Abb. 3.14a). Damit ist der Transfer von spektralem Gewicht bei Erhöhung der Anregungsenergie zu erklären der ein deutlicheres Hervortreten der Cu3d-Zustände um $E_B = 3$ eV zur Folge hat. Dieses Verhalten kann ausgenutzt werden um die partielle Zustandsdichte im CuInSe_2 -Valenzband experimentell zu bestimmen [129], wie dies am Ende des Kapitels für die Cu3d-Zustände geschehen soll.

In der Bandstrukturdarstellung (Abb. 5.4b, Symmetriepunkte unter Verwendung des oben bestimmten inneren Potentials) erkennt man deutliche Valenzbandmaxima an den Γ -Punkten der 3. und 5. BZ in $[001]$ -Richtung und eine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Dagegen ist der Γ -Punkt der 4. BZ in der Messung unterdrückt. An Stelle von Band I und III verläuft ein Zustand bei konstanter Bindungsenergie von 0.6 eV. Dieser Befund ist auf den Einfluss des Photoemissionsmatrixelements zurückzuführen, was eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem VBM (Anfangszustand) und dem Photoemissionsendzustand freier Elektronen mit $E_{kin} \approx 35$ eV bedeutet. Der Zustand IV ist in Richtung der T-Punkte von $\Gamma(4.BZ)$ ausgehend sichtbar. Im gesamten Anregungsenergiebereich sichtbar sind die nicht-bindenden Cu3d-Zustände. Diese zeigen dabei keine Dispersion, und die Lücke zu den bindenden Cu-Se-Zuständen ist durchgängig reduziert. Im Bereich von $E_B = 3.5 - 5.0$ eV zwischen $\Gamma(3.BZ)$ und $\Gamma(4.BZ)$ ist ein dispergierender Zustand sichtbar, der mit Bändern der Rechnung in Verbindung gebracht werden kann. Aufgrund des reduzierten Wirkungsquerschnitts der Se4p-Bänder verschwinden die Strukturen in Richtung $\Gamma(5.BZ)$. Dies trifft auch für sonst deutlich sichtbaren In-Se-Bänder zu. Um die Qualität der Übereinstimmung zwischen Bandstrukturrechnung und -messung besser bewerten zu können werden die Messdaten mit zwei weiteren DFT-Datensätzen verglichen. In der Rechnung von Zhang *et al.* [14] (Abb. 5.4c) sind die Cu3d-Zustände leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben, die Zustandslücke erscheint wiederum gegenüber der Messung vergrößert. Die Dispersion der oberen Cu-Se-Bänder (bindend) entspricht ebenfalls nicht den experimentellen Daten. Auch die Lage der In-Se-Bänder ist in der Rechnung unzureichend wiedergegeben und um ca. 0.4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Der Verwendung desselben Rechenschema zum Trotz liegen also einige Abweichungen dieser Rechnung von [8] und dem Experiment vor. Aus diesem Grund wer-

den die ARPES-Daten in den folgenden Kapiteln mit [8] verglichen.

In der Rechnung von Maeda *et al.* [126] wurde nur der Bereich nahe dem VBM berücksichtigt (Abb. 5.4d). Im beobachtbaren Bereich nahe $\Gamma(3\text{BZ})$ weist Band III eine deutlich größere Bandweite als in der Rechnung auf. Auch die Zustandslücke ist wiederum größer als im Experiment. Die dispersionslose Verlauf der Bänder unterhalb der Lücke im bindenden Cu-Se-Block ist dagegen gut wiedergegeben.

Bis auf die in den Messdaten verkleinerte Zustandslücke besteht für die Γ -T-Richtung der Bandstruktur eine ausgeprägte Übereinstimmung mit modernen Rechnungen. Auch die Ergebnisse einer früheren ARPES-Messung an $\text{CuInSe}_2(001)$ konnten hier bestätigt werden [130]. Eine deutliche Dispersion der Bänder am VBM wurde auch in k_\perp -Messungen an epitaktischen $\text{ZnSe}(001)$ -Proben gefunden [7]. Selbiges gilt für die (001)-Oberfläche des verwandten Chalkopyrits CuInS_2 . Bemerkenswert ist dass auch hier experimentell eine Reduktion der Breite der Zustandslücke innerhalb der Cu-Se-Bänder im Vergleich zu einer GGA-Rechnung beobachtet wurde [85]. Dies wurde auf den Beitrag von segregiertes Cu_{2-x}S an der Oberfläche zurückgeführt. Hier wurde die in den Messdaten reduzierte Zustandslücke jedoch auch für eine deutlich kupferarme Oberfläche beobachtet und muss deshalb als intrinsische Eigenschaft des CuInSe_2 -Valenzbandes aufgefasst werden.

Um die komplexe Bandstruktur des CuInSe_2 besser zu erfassen wird im folgenden die ebenfalls wichtige Symmetrierichtung Γ -N untersucht.

5.2.2 k_\parallel -Messungen (Γ -N)

Die winkelaufgelösten k_\parallel -Messungen der Γ -N-Richtung wurden zunächst bei $h\nu = 15$ eV durchgeführt, was der Analyse im vorigen Kapitel zu Folge der Position des Γ -Punktes der 3. BZ in k_\perp entspricht. Bei dieser niedrigen Photonenenergie ist der Photoemissionspfad im k -Raum stark gekrümmt und weicht deshalb bei Messungen außerhalb der Normalemission von der (001)-Symmetrieebene durch den Γ -Punkt ab (s. Abb. 5.3b). Mit Hilfe des LEED-Bildes wurde die Probe zur Messung entlang der $[110]$ -Richtung (Γ -N) ausgerichtet, der Zusammenhang zwischen LEED-Bild und Kristallrichtungen kann Kap. 4.8 entnommen werden. Die Messung wurde sowohl in als auch senkrecht zur Polarisationssebene der Synchrotronstrahlung durchgeführt, wobei die Probe jeweils so ausgerichtet wurde, dass die Messung entlang der Stufenkanten von Substrat und Epischicht erfolgte. Dies entsprach der $\times 2$ -Periodizität der Oberfläche im LEED-Bild (vgl. Abb. 5.5). Messungen senkrecht zu

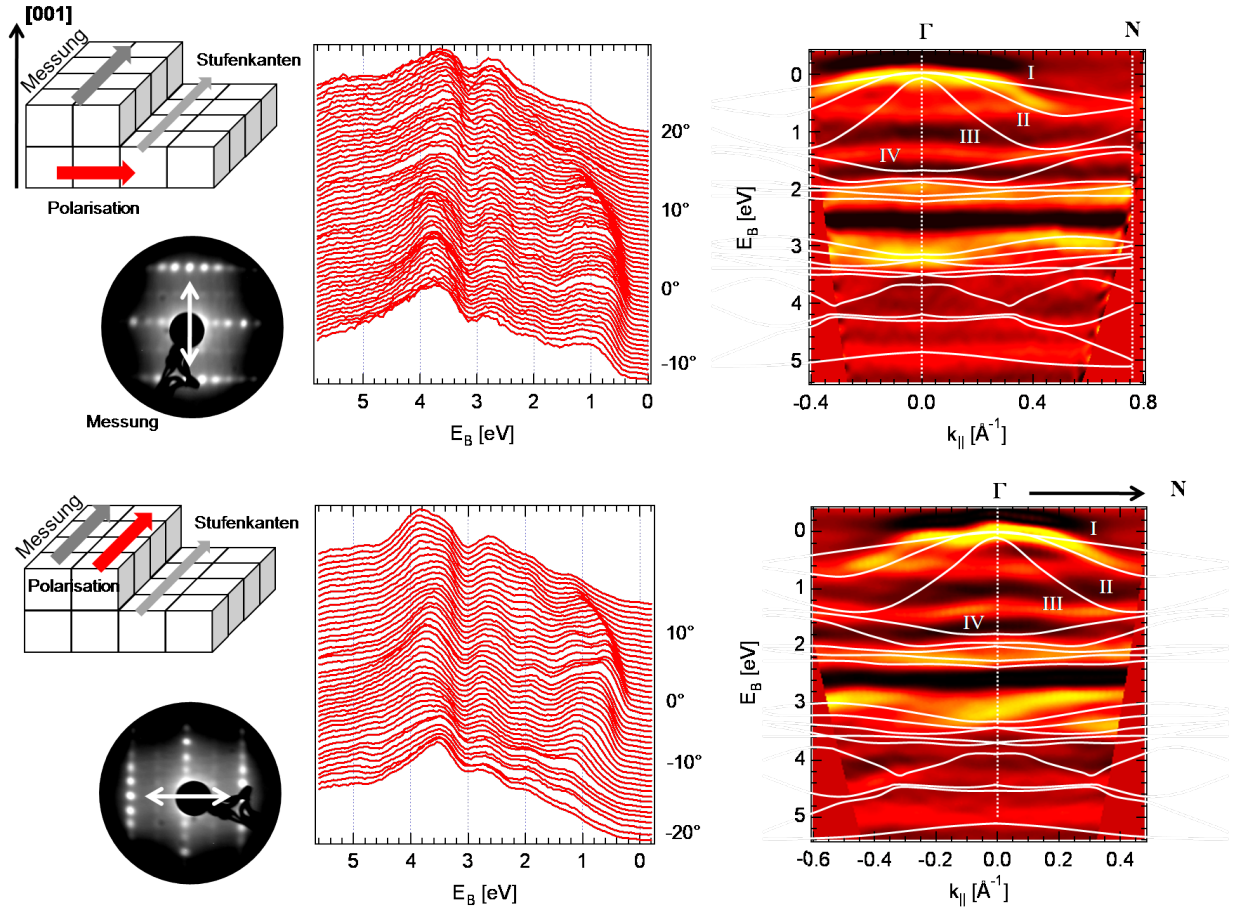


Abb. 5.5: Waterfall-Plot der Rohdaten und experimentelle Bandstruktur der Γ -N-Messung an $\text{CuInSe}_2(001)$ bei $h\nu = 15$ eV. Der obere Datensatz wurde senkrecht zur Polarisationssebene, der untere in der Ebene gemessen. Die Stufenkanten waren jeweils parallel zur Messrichtung orientiert. Die Bandstrukturplots sind mit der DFT-Rechnung aus [8] überlagert.

den Stufen ergaben keine oder eine nur schwache Dispersion der Zustände.

In den $k_{||}$ -Daten findet sich ebenfalls eine deutliche Dispersion im Bereich des Valenzbandmaximums, welche die einkristalline geordnete Struktur der Proben belegt (Abb. 5.5). Die Photoemissionsintensität der Messung senkrecht zur Polarisationssebene ist symmetrisch um die Normalemission verteilt und stimmt für Band II mit DFT überein, während Band I und III nicht sichtbar sind. Band IV ist zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, zusätzlich verläuft ein nicht-dispersiver Zustand bei 0.6 eV unterhalb des VBM. Die Zustandslücke erscheint in der Rechnung wiederum vergrößert.

Wechselt man zur Messung in der Polarisationssebene, so fällt zunächst die Asymmetrie um den Γ -Punkt auf. Im Bandstrukturplot der 2. Ableitung (Abb. 5.5) erscheint Band I nun

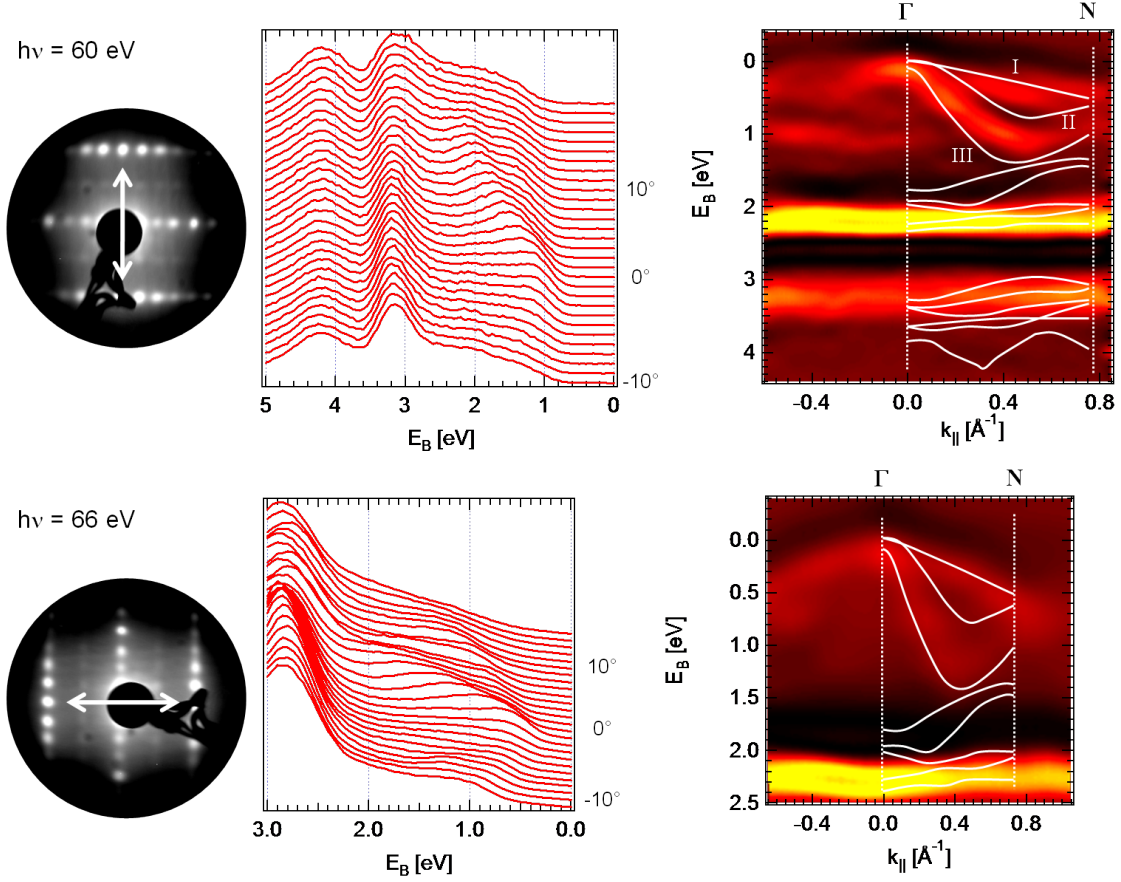


Abb. 5.6: Messung der Γ -N-Richtung an $\text{CuInSe}_2(001)$ bei $h\nu = 60$ eV senkrecht zur Polarisation und bei $h\nu = 66$ eV in der Polarisationssebene. Die DFT-Rechnung ist aus [8] entnommen.

auf der linken Seite der Abb., während auf der gegenüberliegenden Seite Band III schwach zu erkennen ist. Eine leichte Asymmetrie ergibt sich auch für die bindenden Cu-Se-Bänder. Obwohl die Bänder I und III in den k_{\perp} -Daten (Γ -T) sehr deutlich hervortreten, fehlen sie in den k_{\parallel} -Messungen bei $h\nu = 15$ eV bzw. sind nur sehr schwach zu erkennen. Wiederum erscheint ein nicht-dispersiver Zustand bei einer Bindungsenergie von 0.6 eV, der mit der entsprechenden Beobachtung in der k_{\perp} -Messung mit dem niederenergetischen Gitter in Verbindung gebracht werden kann. Eine mögliche Erklärung für die gemessene Intensität an dieser Stelle sind indirekte Übergänge, wobei Elektronen der selben Bindungsenergie durch Wechselwirkung mit Phononen vom Rand der BZ (N-Punkt) an der Γ -Punkt gestreut werden.

Aufgrund der Unterdrückung der Emission am Γ -Punkt der 4. BZ in den k_{\perp} -Daten wur-

den weitere Messungen der Γ -N-Richtung in der 5. BZ durchgeführt. In den Daten für $h\nu = 60$ eV senkrecht zur Polarisationssebene (Abb. 5.6) lassen sich die drei Loch-Bänder am VBM identifizieren, wobei diese jedoch durch die Wahl der Photonenenergie nicht in der Symmetrieebene gemessen wurden. Deshalb weisen sie im Vergleich zur Rechnung eine abgeschwächte Dispersion auf und sind zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die beobachtete Photoemissionsintensität ist bei dieser hohen Anregungsenergie vornehmlich auf Cu3d-Zustände zurückzuführen, da der PICS der Se4p-Zustände hier vergleichsweise schwach ist. Dies erklärt auch das deutliche Hervortreten der nicht-bindenden Cu-Bänder. Die Messung in der Polarisationssebene bei $h\nu = 66$ eV ist wiederum asymmetrisch und zeigt deutlich die Bänder I und III in genauer Übereinstimmung mit der Rechnung. Band II fehlt hier wiederum im Gegensatz zur Messung bei $h\nu = 15$ eV. Damit sind die Messungen in der 3. und 5. BZ komplementär und es lassen sich insgesamt die drei am VBM vorhandenen Bänder beobachten. Deren Verlauf ist jeweils in sehr guter Übereinstimmung mit der Bandstrukturrechnung.

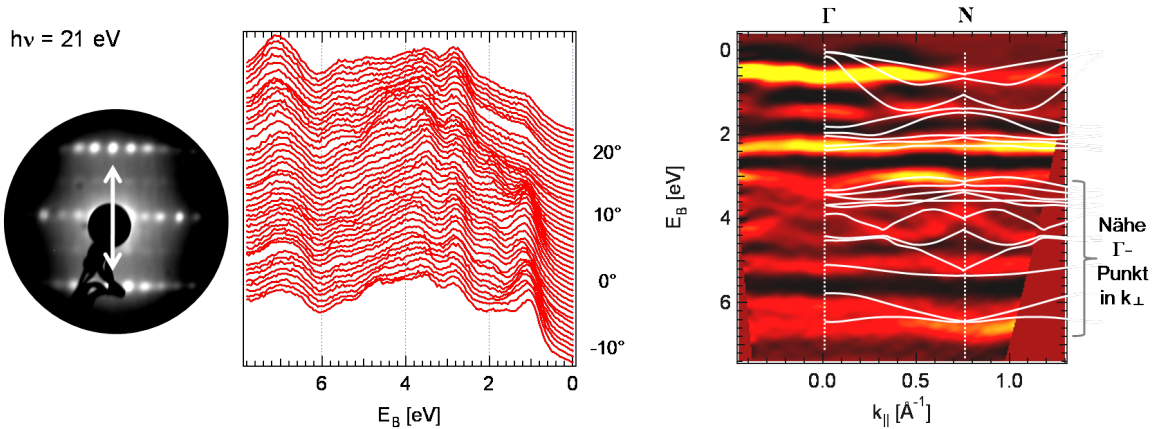


Abb. 5.7: ARPES an CuInSe₂(001) bei $h\nu = 21$ eV. DFT aus [8].

Die bisherigen winkelaufgelösten Messungen konzentrierten sich auf eine möglichst exakte Messung der Zustände am VBM und die Zustandslücke. Die tiefer liegende In-Se Bänder werden bei $h\nu = 15$ eV von den Sekundärelektronen überdeckt, bei hohen Photonenenergien sind sie aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts nicht zu beobachten. Deshalb wurde eine weitere Messung bei $h\nu = 21$ eV durchgeführt. Zustände mit einer Bindungsenergie von ca. 6 eV werden dann in der (001)-Symmetrieebene gemessen (in Normalemission). Entsprechend gut werden den experimentellen Daten in diesem Bereich von der Bandstrukturrechnung beschrieben (Abb. 5.7), auch wenn sich eine leichte Verschiebung in der

Bindungsenergie erkennen lässt. Ebenfalls eine hohe Deckungsgleichheit erhält man für die bindenden Cu-Se-Zustände. Liegen zwei oder mehrere Zustände dicht beieinander können diese jedoch meist nicht getrennt beobachtet werden.

Diskussion

Für $\text{CuInSe}_2(001)$ konnte die Bandstruktur mit klar dispergierenden Zuständen sowohl in der Ebene als auch senkrecht zur Oberfläche gemessen werden. Die Daten erscheinen dabei, auch im Vergleich zu ähnlichen Systemen wie $\text{CuInS}_2(001)$ und $\text{ZnSe}(001)$, strukturiert und gut aufgelöst und sprechen damit für die hohe Qualität der verwendeten Epischichten.

Wenn geeignete Beobachtungsbedingungen gefunden wurden ist die Übereinstimmung mit DFT-LDA-Rechnungen [8] überraschend gut. Es ist keine signifikante Verschiebung der Cu3d-Zustände zu höheren Bindungsenergien, analog zu den Zn3d-Elektronen in ZnSe, gegenüber der DFT-Bandstruktur zu erkennen. Die teilweise Abwesenheit von Bändern kann mit den Besonderheiten des Photoemissionsprozesses erklärt werden. Dabei spielt sowohl der Einfluss des Matrixelements aufgrund der Polarisierung als auch Besonderheiten in der tatsächlichen Struktur der Photoemissions-Endzustände eine Rolle.

Die Identifizierung bestimmter Komponenten der Photoemissionsspektren als Oberflächenzustände ist aufgrund der Komplexität der Bandstruktur und dem Fehlen einer Rechnung zu Oberflächenzuständen schwierig. Da die $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche rekonstruiert, sollten diese jedoch vorhanden sein.

5.3 $\text{CuInSe}_2(112)$

Die (112)-Oberfläche ist die natürliche Oberfläche der Chalkopyrite und weist im Vergleich zur (001)-Oberfläche eine geringere Oberflächenenergie auf. Die Rekonstruktionen erhalten die Chalkopyritordnung, wohingegen die (001)-Oberfläche eine vergrößerte Einheitszelle besitzt, bzw. unter bestimmten Bedingungen facettiert (s. Kap. 4). Aufgrund dieser Stabilität tritt die (112)-Oberfläche in Solarzellen vorrangig auf, weshalb auch deren Bandstruktur hier untersucht werden soll.

In diesem Kapitel werden Messungen an $\text{CuInSe}_2(112)$ -Schichten, die auf gestuftem GaAs(111)A gewachsen wurden und deshalb in nur einer Orientierungsdomäne vorliegen, präsentiert. Besitzt die epitaktische Schicht *eine* Domäne und ist damit einheitlich orientiert, erlaubt dies die Messung des Kristallimpulses entlang einer definierten Symmetrierichtung in der

Ebene der Oberfläche. Sind um 120° rotierte Domänen vorhanden ist dies nicht möglich, da es unweigerlich zu Beiträgen der im Sinne der gewählten Messrichtung fehlorientierten Domänen in den Photoemissionsspektren kommt. Ein Vergleich Bandstrukturen der stöchiometrischen Oberfläche mit denen der Defektverbindung erfolgt in Kap. 5.4.

5.3.1 k_\perp -Messung

Zur Orientierung im k -Raum sind in Abb. 5.8 die Photoemissionspfade für Messungen an der (112)-Oberfläche dargestellt. Verwendet man für die stöchiometrische (112)-Oberfläche den mittels der (001)-Proben bestimmten Wert des inneren Potentials V_0 (s. Kap. 5.2) ergibt sich eine Anregungsenergie von 12 eV für den ersten am VBM beobachtbaren Γ -Punkt in k_\perp . Die k_\parallel -Messungen wurden entlang zweier unterschiedlicher Kristallrichtungen durchgeführt, weshalb in Abb. 5.8 sowohl ein Schnitt durch die $(1\bar{1}0)$ - als auch die $(11\bar{1})$ -Ebene abgebildet ist.

Um die Lage der Symmetriepunkte zu überprüfen wurde eine k_\perp -Messung im Anregungsenergiebereich von 11 - 28 eV durchgeführt, wobei die Energie in Schritten von 0.5 eV variiert wurde. Das Cu/In-Verhältnis der Probe beträgt 0.89. Wie schon für die (001)-Oberfläche erkennt man eine deutliche Dispersion des VBM zu höheren Bindungsenergien für steigende Anregungsenergien (Abb. 5.9). In der Messung erhält man das VBM bei $h\nu = 15$ eV, was von dem erwarteten Wert von $h\nu = 12$ eV abweicht. Mögliche Erklärungen hierfür sind die Unterdrückung der Emission am VBM bei Anregungsenergien unterhalb von 15 eV oder ein von der $\text{CuInSe}_2(001)$ -Probe abweichendes inneres Potential. Auffällige Merkmale der experimentellen Bandstruktur in Abb. 5.9 sind:

1. Ein deutlich sichtbarer dispersiver Zustand am VBM mit einer energetischen Breite von 0.8 eV. Aufgrund des Verlaufs und der Breite entspricht dieses Band dem Zustand II der DFT-Rechnung.
2. Ein nur schwach erkennbarer, im Vergleich zu Punkt 1. bei höheren Bindungsenergien verlaufender Zustand. Der Verlauf vom VBM zum Minimum ist in der 2. Ableitung nur undeutlich zu erkennen, die Bandbreite beträgt ca. 1.3 eV. Daher wird dieser Zustand hier mit Band III identifiziert.
3. Weiterhin beobachtet man einen Zustand nahe $E_B = 0$ eV im Bereich zwischen dem Rand der BZ und dem N-Punkt. Da die Bänder des VBM vom Γ -Punkt zu höheren

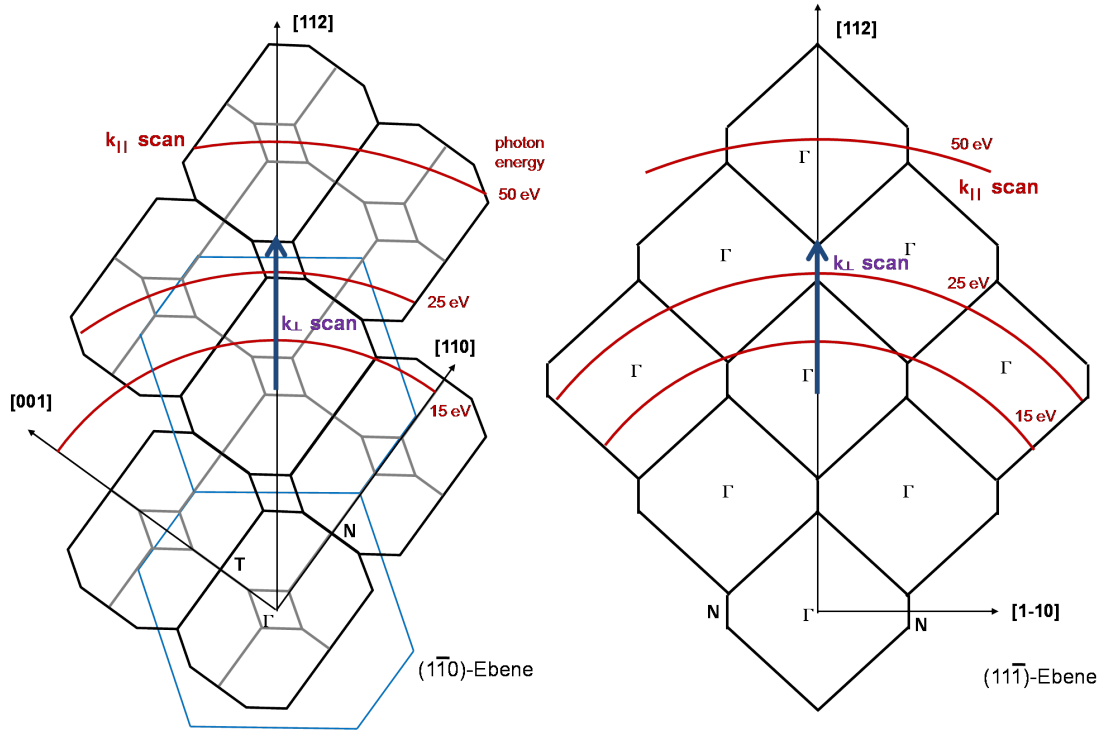


Abb. 5.8: Schnitte durch den k -Raum und Photoemissionspfade für Messungen an $\text{CuInSe}_2(112)$. Die angegebenen Anregungsenergien gelten für Zustände am VBM und für $V_0 = 9.0$ eV. Der Photoemissionspfad für winkelaufgelöste Messungen entlang Γ -N kann dem Schnitt durch die $(11\bar{1})$ -Ebene entnommen werden. Der Schnitt durch die $(1\bar{1}0)$ -Ebene zeigt die asymmetrische Struktur des k -Raumes um die $[112]$ -Richtung.

Bindungsenergien dispergieren liegt die Vermutung nahe, dass die Photoemissionsintensität im Bereich des N-Punktes durch indirekte Übergänge verursacht wird.

4. Die nicht-dispergierenden $\text{Cu}3d$ -Zustände befinden sich bei einer Bindungsenergie von 2.4 eV.
5. Die Zustandslücke unterhalb der $\text{Cu}3d$ -Zustände weist eine Breite von 0.7 eV auf und ist damit auch für die (112) -Oberfläche im Vergleich zur Bandstrukturechnung reduziert.
6. Ein deutlich vom Γ -Punkt zu höheren Bindungsenergien dispergierender Zustand im Bereich der bindenden Cu-Se Bänder um $E_B = 5$ eV. Ein solcher Zustand findet sich auch in den Rechnung von [8] für Γ -N.

Für die $[112]$ -Richtung ist keine DFT-Rechnung verfügbar und somit ist eine Zuordnung der Zustände schwierig. Aufgrund ihres charakteristischen Verlaufs und der Bandbreite

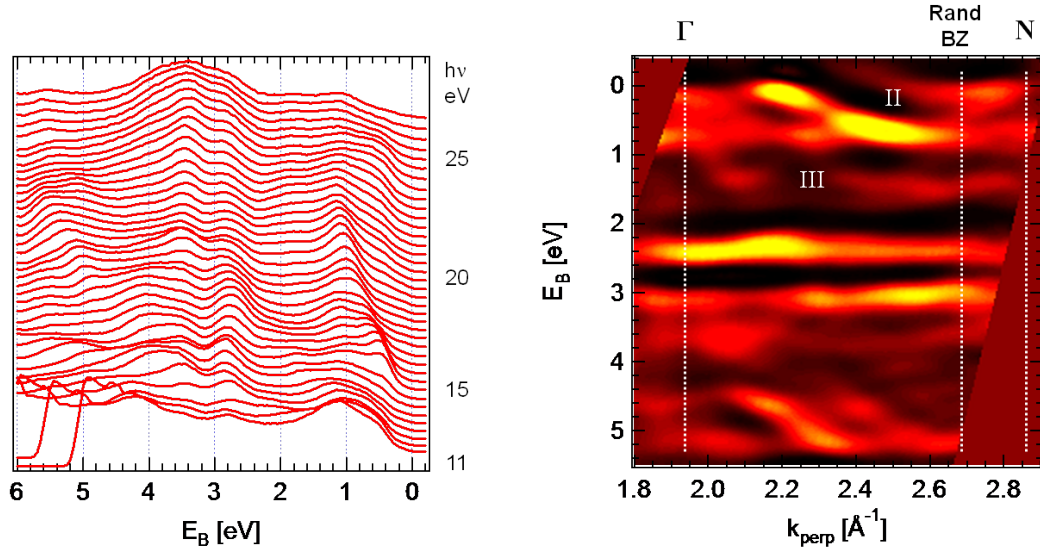


Abb. 5.9: Waterfallplot der Spektren der k_{\perp} -Messung an einer CuInSe₂(112)-Probe mit einer Rotationsdomäne. Für den Bandstrukturplot wurde die Bindungsenergie des experimentellen VBM gleich 0 gesetzt. Die Positionen der Symmetriepunkte sind gemäß Abb. 5.8 eingezeichnet.

konnten jedoch einzelne Bänder durch den Vergleich mit der Rechnung für Γ -N identifiziert werden.

5.3.2 k_{\parallel} -Messungen

Die (112)-orientierten CuInSe₂-Schichten mit einer Rotationsdomäne ermöglichen, wie auch die (001)-Oberfläche, Zugang zur Γ -N-Bandstruktur mit winkelaufgelöster Photoemission. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf Messungen mit der Anregungsenergie 15 eV, für die das experimentelle VBM im vorigen Abschnitt gemessen wurde. Der Emissionswinkel wurde sowohl in als auch senkrecht zur Polarisationssebene variiert.

Γ -N mit $h\nu = 15$ eV

Zunächst werden die senkrecht zur Polarisationssebene gemessenen Daten (Abb. 5.10) betrachtet. Die Bänder am VBM zeigen eine deutliche Dispersion, und der Verlauf des Bandes II entspricht exakt der Rechnung. Band I fehlt jedoch vollständig, entsprechend der k_{\perp} -Messung. Die Lücke zwischen VBM und Band III (Δ_{so} , Spin-Bahn-Aufspaltung) beträgt in den Messdaten auf 0.4 eV und ist somit größer als der in [2] veröffentlichte Wert von 0.23 eV. Auch im Vergleich zur DFT-Rechnung (ca. 0.1 eV) ist Δ_{so} stark vergrößert, nähert

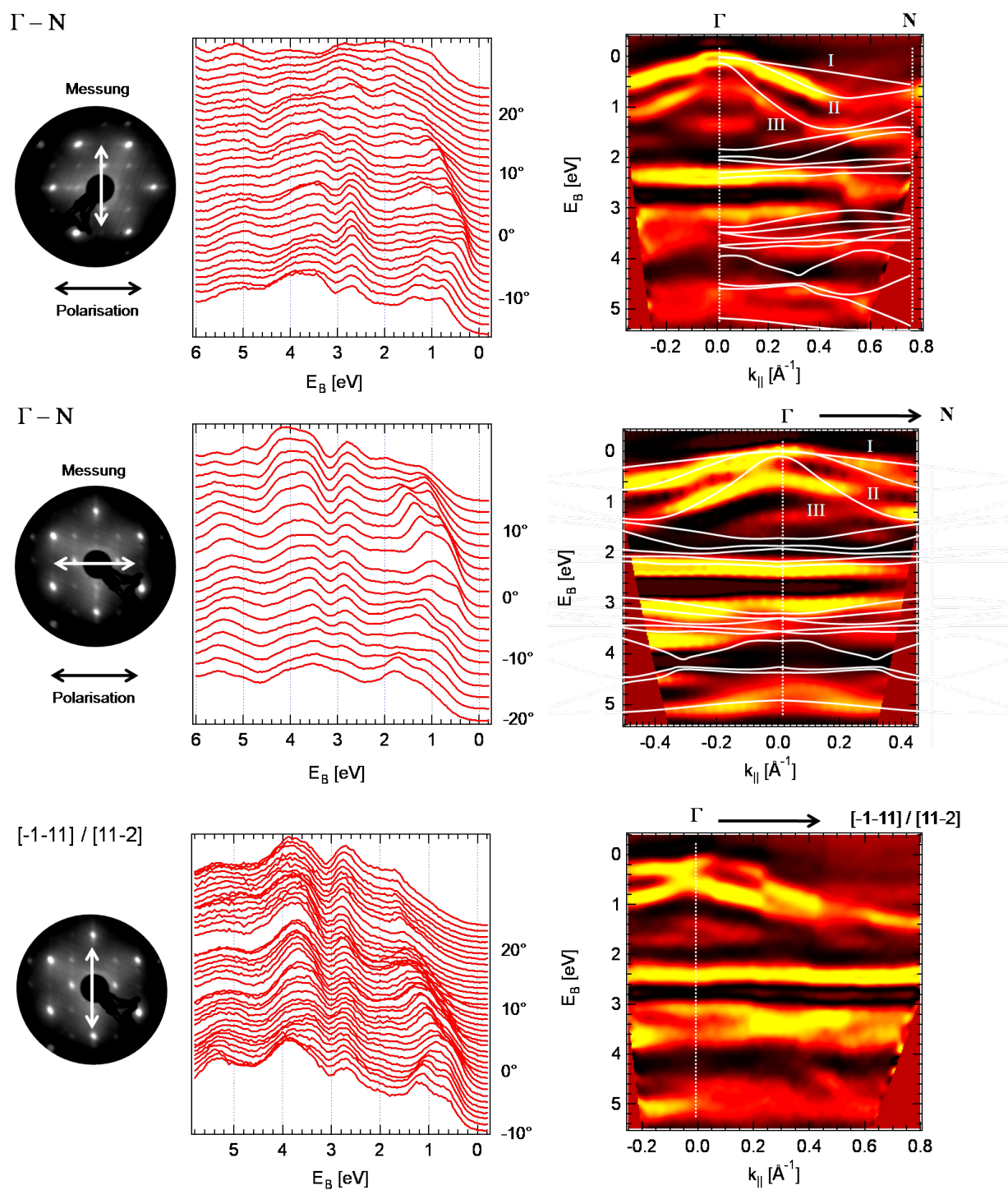


Abb. 5.10: Waterfall- und Bandstrukturplots (mit DFT-Bandstruktur [8]) der $k_{||}$ -Messungen bei $h\nu = 15 \text{ eV}$. Die Γ -N-Richtung wurde sowohl in als auch senkrecht zur Polarisationsebene gemessen.

sich zum N-Punkt hin jedoch dem berechneten Bandverlauf an. Ein mögliche Erklärung für die Differenz in Δ_{so} ist die von der Symmetrieebene abweichende Messposition (vgl. Abb. 5.8). Weitere Abweichungen in den Messdaten sind ein nicht-dispergierender Zustand am Γ -Punkt bei $E_B = 1.4$ eV und eine verringerte Zustandslücke. Die Bandstruktur insgesamt ist wie erwartet symmetrisch um den Γ -Punkt.

Im Gegensatz dazu zeigt die Messung in der Polarisationssebene eine deutliche Asymmetrie. Während die in Abb. 5.10 dargestellte linke Seite weitgehend der Messung senkrecht zum Polarisationsvektor der Strahlung entspricht, erkennt man auf der rechten Seite eine deutliche Verschiebung der Intensität. Band I ist nun sichtbar und erscheint getrennt von Band II. Unterhalb davon befindet sich ein Zustand der aufgrund seines Verlaufs mit Band IV identifiziert werden kann, jedoch leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Die oberen und unteren Cu-Se-Bänder sind in der Rechnung ebenfalls gut reproduziert.

$[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung mit $h\nu = 15$ eV

Ebenfalls mit $h\nu = 15$ eV wurde die $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung gemessen, was für die (112)-Oberfläche einer Messung senkrecht zu $[1\bar{1}0]$ -Richtung bzw. Γ -N entspricht. Da für diese Kristallrichtung wiederum keine Bandstrukturechnungen existieren ist kein direkter Vergleich mit der Theorie möglich. Auffällig hier ist ein über den Energiebereich von 1.2 eV dispergierender Zustand am VBM. Eine genaue Trennung der Bänder und Zuordnung zur Bandstruktur ist in diesem Fall schwierig, gemäß Abb. 5.8 ist die gemessene Richtung jedoch näherungsweise gleich Γ -T. Dies könnte als Erklärung dienen warum nur zwei Bänder am VBM sichtbar sind. Es treten im beobachtbaren Bereich, abgesehen vom Γ -Punkt, keine beobachtbaren Extrema der Bänder die Symmetriepunkten entsprechen auf. Dies spricht für eine gegenüber der Messung entlang Γ -N veränderte Periodizität des k-Raumes.

Γ -N mit $h\nu = 25$ eV

Eine weitere Messung bei $h\nu = 25$ eV soll die tiefliegenden Cu-Se und In-Se-Zustände auflösen, die mit 15 eV aufgrund der niedrigen kinetischen Energie nur schlecht sichtbar sind. Abb. 5.8 zeigt, dass die Zustände am VBM bei dieser Anregungsenergie nahe dem N-Punkt in k_\perp gemessen werden, mit steigender Bindungsenergie verschiebt die Position in Richtung Γ . Im Gegensatz dazu ähneln die dispersiven, lochartigen Zustände am VBM den Bändern um den Γ -Punkt. Dies korrespondiert mit der im Bereich des N-Punktes beobachteten Intensität nahe $E_B = 0$ eV in der k_\perp -Messung. Auffällig sind auch die bindenden Cu-Se-Bänder im Bereich zwischen $E_B = 5 - 5.5$ eV, die im Gegensatz zu Rechnung deutlich

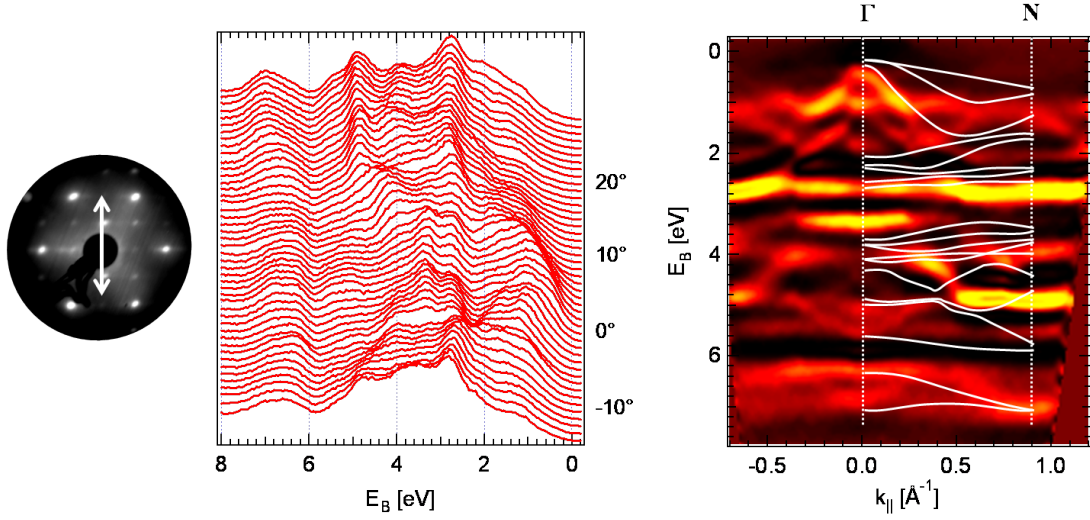


Abb. 5.11: ARPES an $\text{CuInSe}_2(112)$ (1 Rotationsdomäne) entlang Γ -N bei $h\nu = 25$ eV. DFT aus [8].

dispergieren und damit der Rechnung für Γ -T ähnlich sind. Die In-Se-Bänder entsprechen der DFT-Rechnung.

5.3.3 Diskussion: ARPES an CuInSe_2

Wie schon für die $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche festgestellt wurde, müssen geeignete Beobachtungsbedingungen gefunden werden um sämtliche in der Rechnung vorhergesagten Bänder zu messen. Dies konnte durch Variation der Photonenenergie und der Polarisationssebene erreicht werden. Die Beobachtung der Se4p-Bänder macht die Verwendung niedriger Anregungsenergien unterhalb von $h\nu = 30$ eV nötig. Dies hat niedrige kinetische Energien der Elektronen zur Folge die einerseits die Volumensensitivität aufgrund der steigenden freien Weglänge unterhalb von $E_{kin} = 50$ eV erhöhen. Andererseits bedeuten geringe Elektronenenergien auch eine höhere Beeinflussung durch das Kristallpotential, wobei die Näherung des Endzustandes freier Elektronen und Koopmanns Theorem an Gültigkeit verlieren [54]. Zusammen mit den Auswahlregeln können so die teilweise auftretenden Abweichungen von der Bandstrukturechnung erklärt werden.

Durchgängig in sämtlichen Spektren und für beide untersuchte Oberflächenorientierungen ist die Reduktion der Zustandslücke ΔE_{gap} unterhalb der nichtbindenden Cu3d-Elektronen gegenüber den verfügbaren DFT-Bandstrukturen zu beobachten. In den experimentellen

Daten treten Werte im Bereich $\Delta E_{\text{gap}} = 0.6 - 0.8$ eV auf, die neueren Rechnungen erhalten 0.94 eV [8], 0.91 eV [126] und 0.87 eV [14] am Γ -Punkt. Die Bindungsenergie der nicht-dispersiven Cu3d-Zustände stimmt für Rechnung und Messung überein, dagegen ist das Maximum der bindenden Cu-Se-Bänder im Experiment zu geringeren Bindungsenergien verschoben. Diese reduzierte Zustandslücke ist typisch für Bandstrukturmessungen an Chalkopyriten und wurde beispielsweise auch an CuInS_2 beobachtet [85].

5.4 Bandstruktur der Defektverbindung CuIn_3Se_5

Für die Trennung und den Transport der Ladungsträger in Solarzellen ist nicht nur die elektronische Struktur des nah-stöchiometrischen CuInSe_2 maßgeblich sondern auch diejenige der Defektverbindung CuIn_3Se_5 , wie sie im Bereich des Heterokontaktes mit der Pufferschicht vorliegt. Neben der Aufweitung der Bandlücke lässt die Kupferverarmung eine tiefgreifende Veränderung der Valenz- und Leitungsbandstruktur erwarten.

Die Komplexität der Struktur der Verbindung CuIn_3Se_5 macht die Berechnung der Eigenschaften mit *ab initio*-Methoden schwierig, es existiert eine Bandstrukturechnung zur kupferarmen Verbindung CuIn_5Se_8 (s. Abb. 5.2). Diese wird im folgenden zur Bewertung der experimentellen Bandstrukturen herangezogen werden.

5.4.1 k_{\perp} : $\text{CuInSe}_2(112)$ vs Defektverbindung

Die Rohdaten und Bandstrukturplots der k_{\perp} -Messung an CuInSe_2 und CuIn_3Se_5 sind in Abb. 5.12 gezeigt. Die Proben wurden jeweils auf *flachen* GaAs(111)A-Substraten gewachsen und liegen deshalb in Domänen vor. Die Oberflächenstöchiometrien betragen Cu/In = 0.92 bzw. 0.39 für die Defektverbindung. Bereits in den Rohdaten erkennt man eine geringere Dispersion des Valenzbandmaximums gegenüber CuInSe_2 und das Fehlen der Zustandslücke im Bereich der Cu3d-Zuständen bei $E_B = 3$ eV. Dagegen verlaufen die Zustände der Defektverbindung am VBM bei nahezu konstanter Bindungsenergie. Trotz des relativ flachen Verlaufs des Valenzbandes tritt ein Maximum auf, dass wiederum mit 15 eV Anregungsenergie gemessen wurde. Dieses Verhalten entspricht den DFT-Bandstrukturechnungen: danach erwartet man für CuInSe_2 eine Zustandslücke unterhalb der nichtbindenden Cu3d-Zustände bei $E_B \approx 2.6$ eV, die in der Defektverbindung fehlt. Ein Zustandsminimum liegt hier direkt unterhalb der antibindenden Cu-Se-Bänder bei

$E_B \approx 1.4$ eV, die insgesamt eine reduzierte Bandbreite aufweisen. Der mittlere Teil des Valenzbandes besteht aus einem breiten Block von Zuständen im Bindungsenergiebereich zwischen 1.6 und 5.0 eV. Im Bandstrukturplot wirken die Zustände der Defektverbindung verbreitert, was sich als direkte Folge der höheren Defektdichte erklären lässt. Ein stark dispergierender Zustand ist im Bereich der Cu-Se-Bänder zwischen $E_B = 4.0$ und 5.6 eV auszumachen.

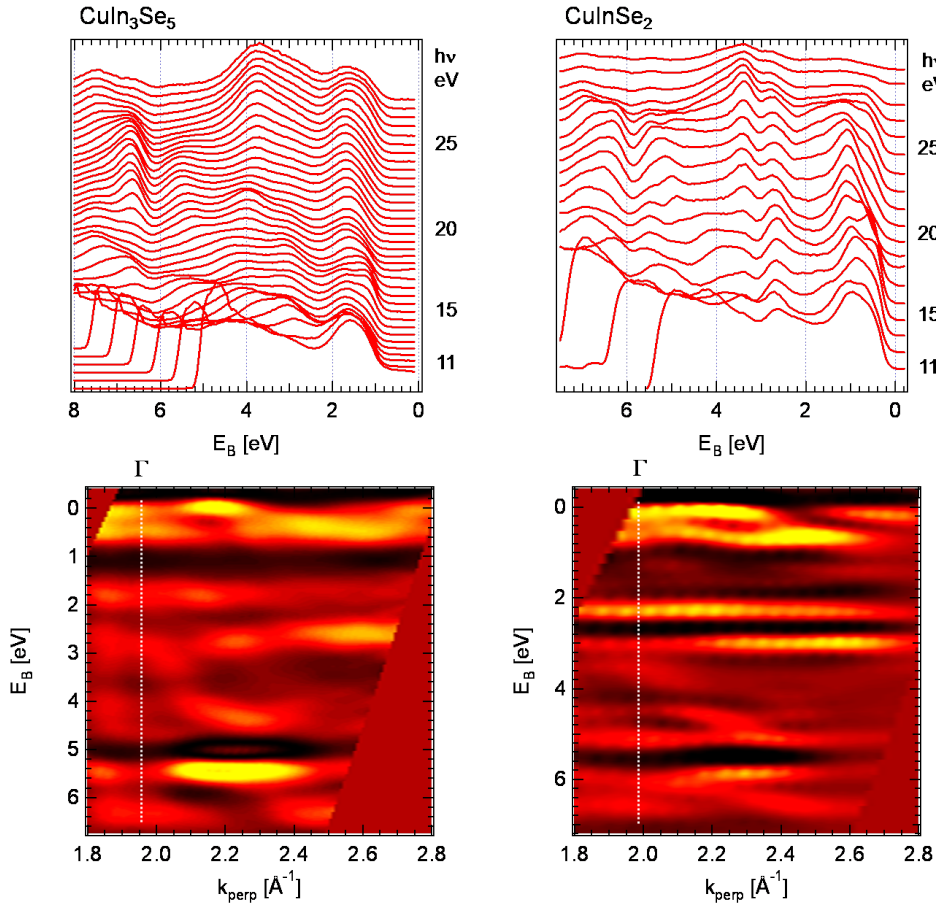


Abb. 5.12: Vergleich der k_{\perp} -Messungen der Defektverbindung CuIn₃Se₅ (Cu/In = 0.39, (Cu+In)/Se = 0.89) und CuInSe₂ (Cu/In = 0.92, (Cu+In)/Se = 0.99).

5.4.2 k_{\parallel} : CuInSe₂(112) vs Defektverbindung

Vergleichende k_{\parallel} -Messungen wurden für die Anregungsenergien 15 eV, 21 eV und 25 eV, jeweils senkrecht zur Polarisationssebene durchgeführt. Dabei wurden die Proben anhand

des LEED-Bildes so ausgerichtet, dass die Ebene der Winkelvariation zwischen den hexagonalen Zinkblende-Reflexen lag (s. Abb. 5.13). Wie aus der Ableitung der LEED-Bildes in Kap. 4.4 ersichtlich ist, entspricht dies einer Messung in Γ -N-Richtung für *eine* der Rotationsdomänen der stöchiometrischen Probe. Gleichzeitig tragen jedoch zwei weitere um 120° rotierte Domänen bei, die folglich nicht entlang dieser Symmetrierichtung gemessen werden. Die auffälligsten Ergebnisse und Unterschiede für die beiden Verbindungen gelten für sämtliche der verwendeten Anregungsenergien und werden hier gemeinsam diskutiert.

1. Reduktion der Bandbreite am VBM

Dies wird besonders deutlich für $h\nu = 15$ eV, da hier die Dispersion der Bänder in der stöchiometrischen Verbindung CuInSe_2 am stärksten ausgeprägt ist. Die energetische Breite der Lochbänder beträgt 1.5 eV und es sind alle drei theoretisch erwarteten Zustände sichtbar. Die selbe Messung an Schichten mit nur einer Domäne zeigt nur die Bänder II und III, I ist nicht erkennbar. Demzufolge handelt es sich dabei um einen Beitrag der fehlorientierten Domänen, der für die Hauptrichtung unterdrückt ist (vgl. auch Kap. 5.3). Für die Defektverbindung reduziert sich diese Bandbreite auf ca. 0.6 eV. Die Rechnung erwartet hier ebenfalls drei Zustände die von der Messung jedoch nicht aufgelöst werden. Bei $h\nu = 15$ eV können zwei Zustände unterschieden werden.

2. Position der Zustandslücke

Wie in den vorangegangenen Kapitel diskutiert, befindet sich die Zustandslücke des stöchiometrischen CuInSe_2 bei $E_B = 2.6$ eV unterhalb der nicht-bindenden Cu3d-Bänder. Für die Defektverbindung CuIn_5Se_8 erhält man mittels DFT eine Zustandsminimum bei 1.3 eV, das auch im Photoemissionsspektrum beobachtet werden kann und bei $E_B = 1.2$ eV liegt.

3. Abwesenheit der nichtbindenden Cu3d-Zustände

Bei Variation der Anregungsenergie in den k_\perp -Messungen bleibt die Bindungsenergie der Cu3d-Zustände oberhalb und unterhalb der Zustandslücke in CuInSe_2 konstant. Auch in sämtlichen winkelaufgelösten Spektren erscheinen sie intensiv und zeigen keine oder nur eine schwache Dispersion. Diese intensiven, dispersionslosen Zustände fehlen in der Defektverbindung, an ihre Stelle tritt der breite mittlere Block von Bändern. Dies deutet auf eine Umordnung vor allem der partiellen Zustandsdichte des Kupfers hin.

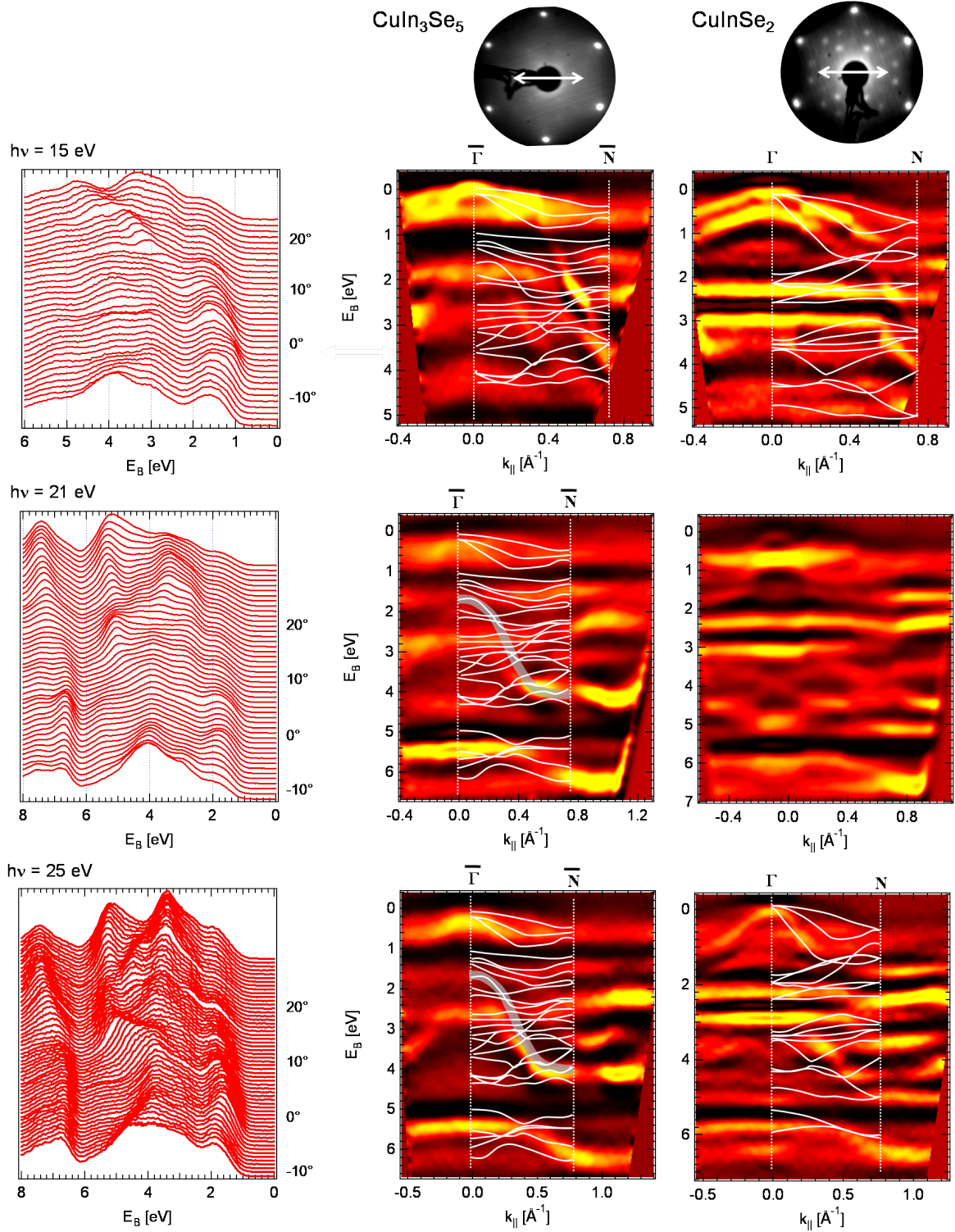


Abb. 5.13: Vergleich der $k_{||}$ -Messungen der Defektverbindung CuIn_3Se_5 und des stöchiometrischen CuInSe_2 . Die Rohdaten sind nur für die Defektverbindung gezeigt. Die experimentellen Bandstrukturen sind mit entsprechenden DFT-Rechnungen von Zhang *et al.* [14] überlagert.

4. Dispersive Bänder im Bereich der bindenden Cu-Se-Zustände

Auffälligstes Merkmal in der Bandstruktur der Defektverbindung ist das stark dispersierende, lochartige Band im Energiebereich zwischen $E_B = 1.8 - 4.2$ eV. Dieses verläuft von $k_{\parallel} = 0$ zu höheren Bindungsenergien und erreicht ein Minimum für $k_{\parallel} = 0.7 - 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ (s. Daten für $h\nu = 21$ bzw. 25 eV, nicht sichtbar für 15 eV). Der Zustand ist weder für stöchiometrisches CuInSe_2 noch in der DFT-Rechnung zu CuIn_5Se_8 vorhanden. Bandstrukturechnung und -messung der Defektverbindung weisen vor allem Zustände mit flacher Dispersion auf. Dies entspricht elektronischen Zuständen mit geringer Beweglichkeit und hoher Lokalisation, wie es ein Material mit hoher Defektdichte erwarten lässt. Daher überrascht das Vorhandensein eines Bandes mit starker Dispersion, das delokalisierten elektronischen Zuständen mit geringer effektiver Masse entspricht.

Die folgende Eigenschaften weisen den Zustand als Volumenband aus: In der k_{\perp} -Messung ist ebenfalls ein dispersiver Zustand vorhanden, besonders deutlich wird dieser im Waterfall-Plot der Rohdaten (Abb. 5.12). Weiterhin beobachtet man geringfügige Verschiebungen im Verlauf in den k_{\parallel} -Daten bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Das Minimum des Bandes deutet auf einen Symmetriepunkt hin, auch wenn dies nicht notwendigerweise der Fall ist. Dieser Symmetriepunkt läge im Bereich des Randes der BZ des Chalkopyritgitters, was auf eine Chalkopyritordnung der vorliegenden Struktur schließen lässt. Dies ist insofern bemerkenswert, als die Chalkopyritordnung im LEED-Bild der Defektverbindung abwesend ist.

Betrachtet man die DFT-Bandstruktur für CuIn_5Se_8 in Abb. 5.2 genauer, so bietet sich eine Möglichkeit das beobachtete disperse Band mit der Rechnung in Einklang zu bringen. Der Verlauf des Zustandes ist hier näherungsweise eingezeichnet (hellgrün). Tatsächlich finden sich abschnittsweise Entsprechungen in der berechneten Volumenbandstruktur welche die auftretende Intensität in den Photoemissionsspektren erklären können. In diesem Fall würde es sich bei dem dispersiven Band nicht um *einen* elektronischen Zustand sondern Beiträge verschiedener Bänder handeln.

5. Aufweitung der In-Se-Bänder

Dieser Effekt ist in den Daten sichtbar, jedoch weniger stark ausgeprägt als die Bandstrukturechnung erwarten lässt. Die DFT erhält eine Breite der In-Se-Bänder von 0.6 eV für stöchiometrisches Chalkopyrit und 1.2 eV für Defektverbindung. Im Experiment erhält man 0.8 eV bzw. für 1.0 eV CuIn_3Se_5 . Der Grund hierfür ist vermutlich die von der Rechnung abweichende Zusammensetzung der Probe.

An dieser Stelle soll die unter Punkt 3 angestellte Überlegung zur *partiellen Zustandsdichte* des Kupfers in beiden Materialien noch einmal aufgegriffen werden. Zur Beobachtung der partiellen Zustandsdichten der beteiligten Elemente kann die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts (PICS) von der Photonenenergie ausgenutzt werden. Entsprechend den in Abb. 3.14a gegebenen PICS für Cu3d und Se4p-Elektronen bildet das Photoemissionsspektrum bei niedrigen Anregungsenergien die gesamte DOS (Photonenenergie 15-25 eV) ab, bei höheren Anregungsenergien (bis 90 eV) entspricht es dagegen zunehmend der partiellen Zustandsdichte des Kupfers, da Cu3d-Elektronen in diesem Bereich den mit Abstand höchsten PICS besitzen. Die Änderung der Photoemissionsintensität mit dem PICS kann in Abb. 5.14a für CuInSe_2 und CuIn_3Se_5 verfolgt werden. Für die Defektverbindung erkennt man eine reduzierte Zustandsdichte im Bereich der nicht-bindenden Cu3d-Zustände und gleichzeitige Verschiebung der Cu-Zustandsdichte zum VBM hin. Dies wird besonders deutlich wenn man die Differenz $I_{ODC} - I_{\text{CuInSe}_2}$ der normierten Spektren für $h\nu = 90$ eV bildet (Nach Angleichen der Se3d-Niveaus um die Verschiebung durch zu Dotierung kompensieren, s. Abb. 5.14c). In der stöchiometrischen Verbindung hingegen wird das VBM hauptsächlich von Selen-Zuständen gebildet wird, deren Intensität für hohe Anregungsenergien reduziert ist.

Diese Umordnung der partiellen Zustandsdichte stimmt sehr gut mit den Berechnung der räumlichen Ladungsdichte am VBM von Zhang *et al.* überein [14]. In CuInSe_2 ist die Ladung am VBM sehr stark um Se-Atome konzentriert, weitere Ladungen sitzen um die Cu-Atome. Aufgrund des antibindenden Charakters weist die Ladungsdichte einen Knoten zwischen beiden Atomen auf. Dagegen nimmt die Ladungsdichte am VBM um die Cu-Atome für CuIn_5Se_8 zu und man erhält einen verstärkt bindenden Charakter. Daraus ergibt sich eine Reduktion der p-d-Abstoßung und damit einhergehend ein Absinken des VBM, wodurch sich die Bandlücke vergrößert. Der sich daraus ergebende Valenzbandoffset zwischen der CuInSe_2 und der Defektverbindung wird in Kap. 6.1.2 experimentell bestimmt.

Für die allgemein beobachtete Verbreiterung der Bänder der Defektverbindung gegenüber CuInSe_2 können verschiedene Gründe gefunden werden: Zum einen ist von einer höheren Dichte von Punktdefekten auszugehen. Diese erklärt sich mindestens zum Teil mit den kupferarmen Wachstumsbedingungen, die auch im polykristallinen Material zu höherer Defektdichte und geringeren Korngrößen führt. Des weiteren ist die räumliche Struktur und damit auch die Bandstruktur nicht gut definiert, da von einer Koexistenz verschiedener

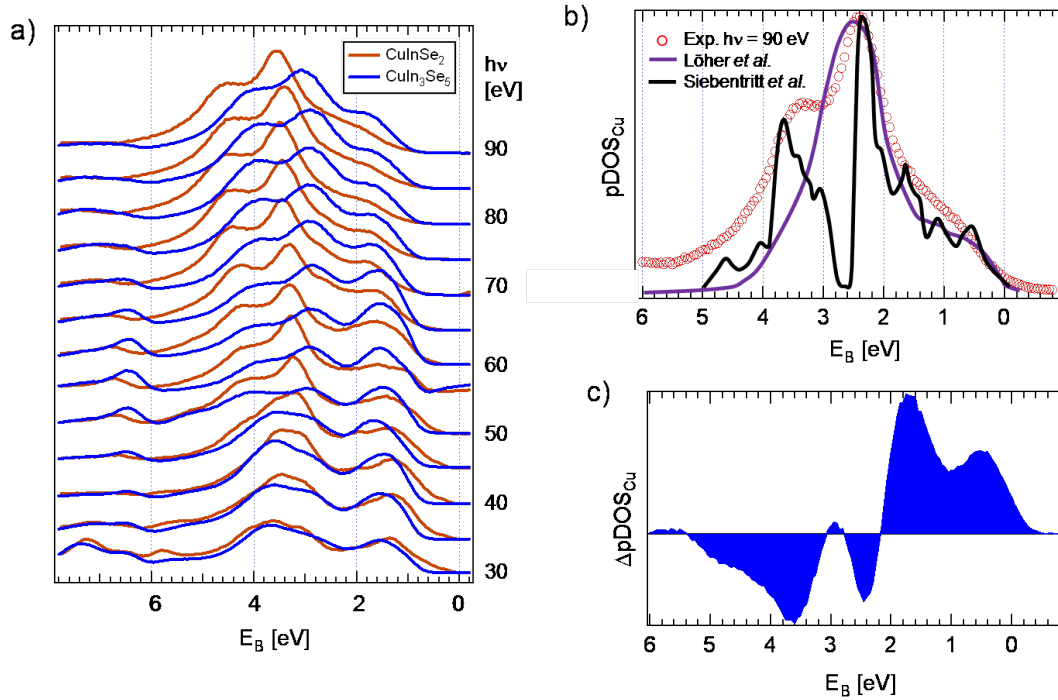


Abb. 5.14: a) Valenzbandspektren für $\text{CuInSe}_2(112)$ und die Defektverbindung in Normalemission für steigende Anregungsenergien. Um die Verschiebung durch Dotierung auszugleichen wurden die Positionen der Se3d-Niveaus beider Proben angeglichen. b) Valenzbandspektrum von $\text{CuInSe}_2(112)$ bei $h\nu = 90$ eV (entspricht weitestgehend der partiellen DOS von Cu3d) und die partiellen Cu3d-DOS aus [129] und [126], wobei jeweils VBM = 0 eV gesetzt wurde. c) Differenz der partiellen DOS von Cu3d der Defektverbindung und CuInSe_2 nach Normierung der maximalen Intensitäten auf 1. Die pDOS ist in der Defektverbindung zum VBM hin verschoben. Dagegen zeigt die stöchiometrische Verbindung eine erhöhte Cu3d-DOS im Bereich der Zustandslücke.

Defektphasen wie $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 etc. auszugehen ist. Dies begrenzt, wie in Kap. 5.1 festgestellt wurde, die Reichweite der Ordnung der Defektkomplexe.

Die hohe Zahl an vorhandenen Bänder insgesamt bei gleichzeitiger Zunahme der Defektdichte erschwert es, einzelne Bänder aufzulösen. Dennoch lässt sich klar eine starke Umordnung der Bandstruktur für kupferarmes Material mit hoher Lokalisierung der elektronischen Zustände beobachten. Die Dispersion einiger Bänder in der k_\perp -Messung zeigt dass die dreidimensionale Ordnung der Probe Defektverbindungscharakter hat. Die zusätzlich in Kap. 4.6 gefundene Kupferverarmung der Oberfläche lässt auf eine komplett kupferfreie Oberflächenrekonstruktion der Defektverbindung schließen.

6 CuInSe₂-Heterokontakte für die Photovoltaik

Zahlreiche Studien haben sich in der Vergangenheit mit der Bandanpassung zwischen Chalkopyriten und unterschiedlichen Puffer- und Fensterschichten beschäftigt und dazu beigetragen, Kriterien für geeignete Materialkombinationen zu entwickeln [131, 132, 133, 67]. Besonders wichtig ist in diesem Zusammenhang die Leitungsbandanpassung an der Grenzfläche, die einen ungehinderten Transport der Elektronen zum Frontkontakt gewährleisten sollte, bei gleichzeitigem geringen Verlust der Spannung bei geöffnetem Stromkreis. Ein weiteres Kriterium ist die Typinversion an der Oberfläche des Absorbers: Diese muss vom Chalkopyrit ermöglicht und von der Pufferschicht begünstigt werden. In Chalkopyriten mit weiter Bandlücke wird die Inversion durch Selbstkompensation verhindert [27, 23]. Neben der Bandanpassung kann auch Interdiffusion bei der Grenzflächenbildung eine Rolle spielen, indem die elektronischen Eigenschaften in Puffer und Absorber dabei geändert werden.

In diesem Kapitel sollen Bandanpassungen und Eigenschaften der Grenzflächen epitaktischer Chalkopyritschichten bestimmt werden, wobei sämtliche Untersuchungen im UHV durchgeführt werden. Dies hebt die vorliegende Studie von einem großen Teil der vorhandenen Veröffentlichungen ab, in denen polykristalline Chalkopyrite aus der kommerziellen Produktion verwendet wurden [68, 134, 135]. Dieses Vorgehen erlaubt zwar die direkte Untersuchung des Materials wie es in Solarzellen tatsächlich vorliegt, unterliegt aber auch Unsicherheiten, wie sie sich aus unterschiedlichen Präparationsmethoden und dem Entfernen aus Anlage zur Herstellung und dem Transport ergeben. Die *in situ* Untersuchung der epitaktischen Schichten gewährt dagegen Zugang zu den grundlegenden Eigenschaften des Materials. Ein weiterer Vorteil besteht in der hohen Ordnung der Epischichten und ihrer makroskopischen Orientierung, die eine im Vergleich zu polykristallinem Material besonders definierte elektronische Struktur erwarten lässt.

Unter diesen Voraussetzungen soll zunächst eine fundamentale Grenzfläche der Chalkopyritsolarzellen untersucht werden, nämlich die Bandanpassung am eigentlichen p-n-Übergang, der Grenzfläche zwischen CuInSe₂ und CuIn₃Se₅ im Absorber. Die bisher veröffentlichten Studien der Banddiskontinuität ergaben widersprüchliche Ergebnisse [136]. Weiterhin sollen alternative, Zink-basierte Pufferschichten untersucht werden, die einen möglichen Ersatz für die momentan verwendeten Cadmium-haltigen Puffer darstellen. Dabei wird einerseits die Bandanpassung, aber auch Interdiffusion bei der Grenzflächenbildung betrachtet werden.

6.1 Die CuInSe₂-CuIn₃Se₅-Grenzfläche

Das heute gängige Modell der Bandanpassung zwischen Chalkopyrit und der Defektverbindungen sieht ein p-leitendes, nah-stöchiometrisches Volumen mit n-leitender, kupferarmer Oberfläche vor. Wie u.a. in Kap. 5 gezeigt werden konnte, führt die Reduktion des Kupfergehalts zu einer drastischen Umordnung der Valenzbandstruktur. Dabei verringert sich die p-d-Abstoßung mit Selen was zu einer Absenkung des VBM führt. Vor diesem Hintergrund erscheint der theoretisch berechnete Valenzbandoffset plausibel. Neben der Valenzbanddiskontinuität geben Theorie und Experiment eine aufgeweitete Bandlücke in der Defektverbindung an, die letztendlich die Leitungsbanddiskontinuität festlegt.

In den bisherigen experimentellen Analysen wurde der Valenzbandoffset nur indirekt bestimmt. Ein Vergleich zwischen Kapazität-Spannungs-Messungen (Bestimmung der Position des Fermi-Niveaus im Volumen) und dem VBM der kupferarmen Oberfläche mit Photoemission ergab eine Valenzbanddiskontinuität von 0.37 eV [22], in guter Übereinstimmung mit dem Theoriewert von 0.34 eV [13]. Vergleicht man hingegen die VBOs zwischen Cu(In,Ga)Se₂/CdS und Cu(In,Ga)₃Se₅/CdS, so erhält man nur eine geringe Differenz von 0.12 eV. Dies wurde mit einer Verletzung der Transitivitätsregel durch Interdiffusion während der Grenzflächenbildung erklärt [136]. Eine direkte Photoemissionsstudie des Valenzbandoffsets fehlt dagegen bislang.

6.1.1 Valenzbandmaximum epitaktischer CuInSe₂-Schichten

An dieser Stelle soll eine grundsätzliche Anforderung an die Bestimmung der Position des Valenzbandmaximums epitaktischer Proben mittels Photoemission diskutiert werden:

die Wahl einer geeigneten Anregungsenergie. Darunter ist in diesem Fall, auch wenn beides natürlich zusammen hängt, weniger die korrekte Position des Fermi-Niveaus in der Bandlücke sondern vielmehr der tatsächliche Abstand des VBMs zu den Rumpfniveaus zu verstehen. Wie aus der Theorie der Photoemission an Einkristallen bekannt und mit den k_\perp -Messungen aus Kap. 5 für CuInSe_2 -Epischichten experimentell gezeigt wurde, hängt die Position der gemessenen Zustände im k -Raum von der Anregungsenergie ab. Damit ist klar, dass Beiträge zur Photoemission aus direkten Übergängen vom Valenzbandmaximum an Γ -Punkten, die gerade dem globalen Valenzbandmaximum des Materials entsprechen, nur für bestimmte Photonenenergien angeregt werden. Besonders hervorzuheben ist dabei, dass mit der für UPS-Messungen des Valenzbandes in dieser Arbeit verwendeten HeI-Linie ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$) an $\text{CuInSe}_2(001)$ - und (112) -Proben eine direkte Messung des Valenzbandmaximums am Γ -Punkt nicht möglich ist. Wie dennoch eine korrekte Bestimmung des VBMs möglich ist, soll nachfolgend gezeigt werden.

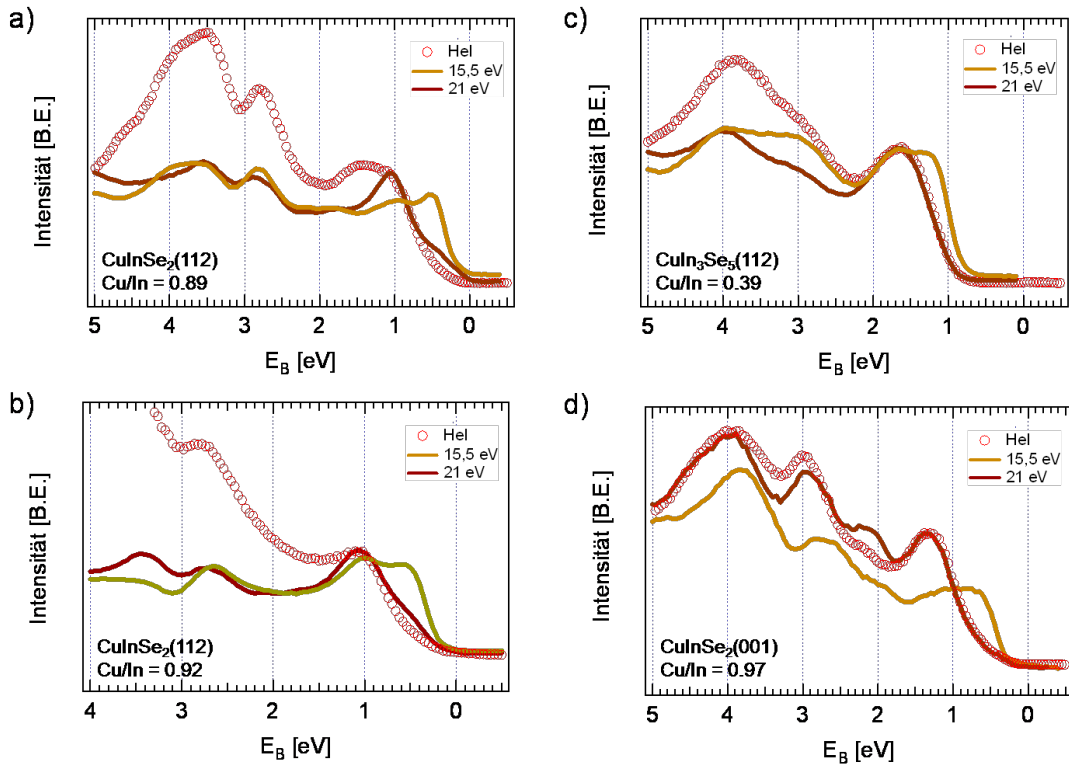


Abb. 6.1: Vergleich der HeI UPS-Daten mit Synchrotronmessungen der selben Proben mit $h\nu = 15.5 \text{ eV}$ und 21 eV . Für die Messung am Γ -Punkt mit $h\nu = 15.5 \text{ eV}$ liegt das VBM bei niedrigeren Bindungsenergien.

Wie aus sämtlichen k_{\perp} -Daten in Kap. 5 ersichtlich ist, dispergiert das oberste Valenzband der CuInSe₂-Proben verschiedener Orientierung und Stöchiometrie bei Variation der Anregungsenergie. Um den Effekt auf die Position des gemessenen Valenzbandes zu verdeutlichen, sind in Abb. 6.1 die HeI-Spektren verschiedener Proben mit Spektren überlagert, die am Synchrotron gemessen wurden. Zur Referenz sind jeweils Spektren für $h\nu = 21$ eV gezeigt, die hinsichtlich Verlauf und Position der Maxima mit den HeI-Spektren übereinstimmen. (Der Sekundärelektronenuntergrund steigt in den Synchrotron Daten flacher an.) Ein weiteres Spektrum mit der entsprechend angepassten Photonenenergie zeigt jeweils das VBM am Γ -Punkt. Die lineare Extrapolation der Valenzbandkante ergibt für die stöchiometrischen Proben signifikante Abweichungen des tatsächlichen VBMs von der Position der Kante im HeI-Spektrum. Beide stöchiometrische (112)-Proben weisen dabei eine Differenz von (0.30 ± 0.05) eV auf. Für CuInSe₂(001) liegt der Unterschied ebenfalls bei (0.30 ± 0.05) eV, die Defektverbindung CuIn₃Se₅ zeigt eine reduzierte Differenz von (0.10 ± 0.05) eV, entsprechend der geringeren Banddispersion.

Die Analyse zeigt zwei Sachverhalte: Erstens sind die experimentell gemessenen Abstände zwischen den Valenzbandmaxima und Rumpfniveaus der epitaktischen Schichten bei Verwendung von HeI-Strahlung im Vergleich zu den tatsächlichen Werten reduziert. Eine Bestimmung des VBMs mit hoher Präzision ist somit nur unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der gemessenen Position k -Raum von der Anregungsenergie möglich. Zweitens ist der so entstehende Fehler von den genauen Eigenschaften der Probe abhängig und somit uneinheitlich. Die genaue Messungen der Valenzbanddiskontinuitäten erfordert deshalb die Betrachtung des Fehlers der für die jeweilige Probe entsteht. Mit Hilfe dieser Analyse der Position des VBM soll nun die Bandanpassung an der CuInSe₂/CuIn₃Se₅-Grenzfläche bestimmt werden.

6.1.2 Bandanpassung zwischen CuInSe₂ und CuIn₃Se₅

Präparation und Wachstum

Zur Präparation der Grenzfläche wurde die Defektverbindung mit MBE auf ein nahstöchiometrisches, leicht Cu-reiches CuInSe₂(112)-Substrat ($\text{Cu/In} = 1.05$) aufgewachsen. Die Wachstumsparameter betrugen $T_{\text{Cu}} = 1040^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{In}} = 900^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{Se}} = 210^{\circ}\text{C}$ für die Quelltemperaturen und $T_{\text{Subst}} = 525^{\circ}\text{C}$. Während des ersten Schrittes blieben die Shutter der Metallquellen geschlossen, ein Heizen in Se-Atmosphäre bewirkt jedoch bereits eine Reduktion der Kupferkonzentration an der Oberfläche. Die Aufdampfzeiten in den

weiteren Schritten betrugen 10 Sek., 1 Min., 5 Min. und 5 Min., was einer insgesamt gewachsenen Schichtdicke von ca. 50 nm entspricht. Aus der Notwendigkeit eine solch dicke Schicht aufwachsen zu müssen um die Stöchiometrie der Defektverbindung zu erhalten ist unmittelbar ersichtlich, dass es während des Aufdampfens zu einer Kupferdiffusion aus dem Substrat in die kupferarme Deckschicht kommt. Dies ist bei der verwendeten Temperatur aber voraussehbar und unvermeidlich. Nach dem letzten Wachstumsschritt lag eine kupferarme Oberfläche mit $\text{Cu/In} = 0.40$ vor.

Die Rumpfniveau- und Valenzbandspektren für jeden Schritt sind in Abb. 6.2 gezeigt. Im Verlauf des Experiments reduziert sich die Intensität der $\text{Cu}2\text{p}$ -Emission, Indium und Selen bleiben auf einem ähnlichen Niveau. Alle Rumpfniveaus weisen eine deutliche Bandverbiegung auf. In den UPS-Spektren beobachtet man eine weite Verschiebung der Valenzbandkante, die einer Inversion der Oberfläche von p- nach n-Leitung entspricht. Das Maximum der $\text{Cu}3\text{d}$ -Zustände (ursprünglich bei $E_B = 2.8$ eV) verschwindet im Zuge des Wachstums der Defektverbindung praktisch vollständig.

Die LEED-Bilder zeigen den Übergang der nah-stöchiometrischen (112)-Oberfläche mit $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion zum hexagonalen Muster der Defektoberfläche (vgl. Kap. 4.5) ohne Überstruktur. Die LEED-Bilder weisen keine Facetten oder erkennbare Verspannungen auf, die Defektverbindung wächst also epitaktisch.

Bestimmung der Bandanpassung

Von besonderem Interesse bei diesem Experiment ist die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität zwischen CuInSe_2 und der Defektverbindung. Die Rumpfniveaus verschieben relativ gleichmäßig zu höheren Bindungsenergien, die Endbeträge weichen leicht voneinander ab (siehe Abb. 6.3b). Dies deutet auf eine leichte chemische Verschiebungen hin, die gleichmäßige Verschiebung aller Niveaus entspricht einer Bandverbiegung. Die Analyse der Auger-Parameter von Kupfer und Indium zeigt eine schwache Änderung der chemischen Bindung für Indium, die Änderung für Kupfer entspricht dem Übergang von leicht Cu-reichem CuInSe_2 zur Defektverbindung. Insgesamt wird die Verschiebung des Selen 3d-Niveaus, welche einen mittleren Betrag aufweist und für das eine geringe chemische Verschiebung erwartet wird, als Bandverbiegung des Substrats verwendet. Damit ist $eV_b^{\text{Subst}} = eV_b^{\text{Se}} = 0.87$ eV.

Der Abstand zwischen dem VBM des Substrats und der Depositschicht am Ende des Experiments beträgt 0.98 eV. Setzt man diesen Betrag zur Berechnung des Valenzbandoffsets

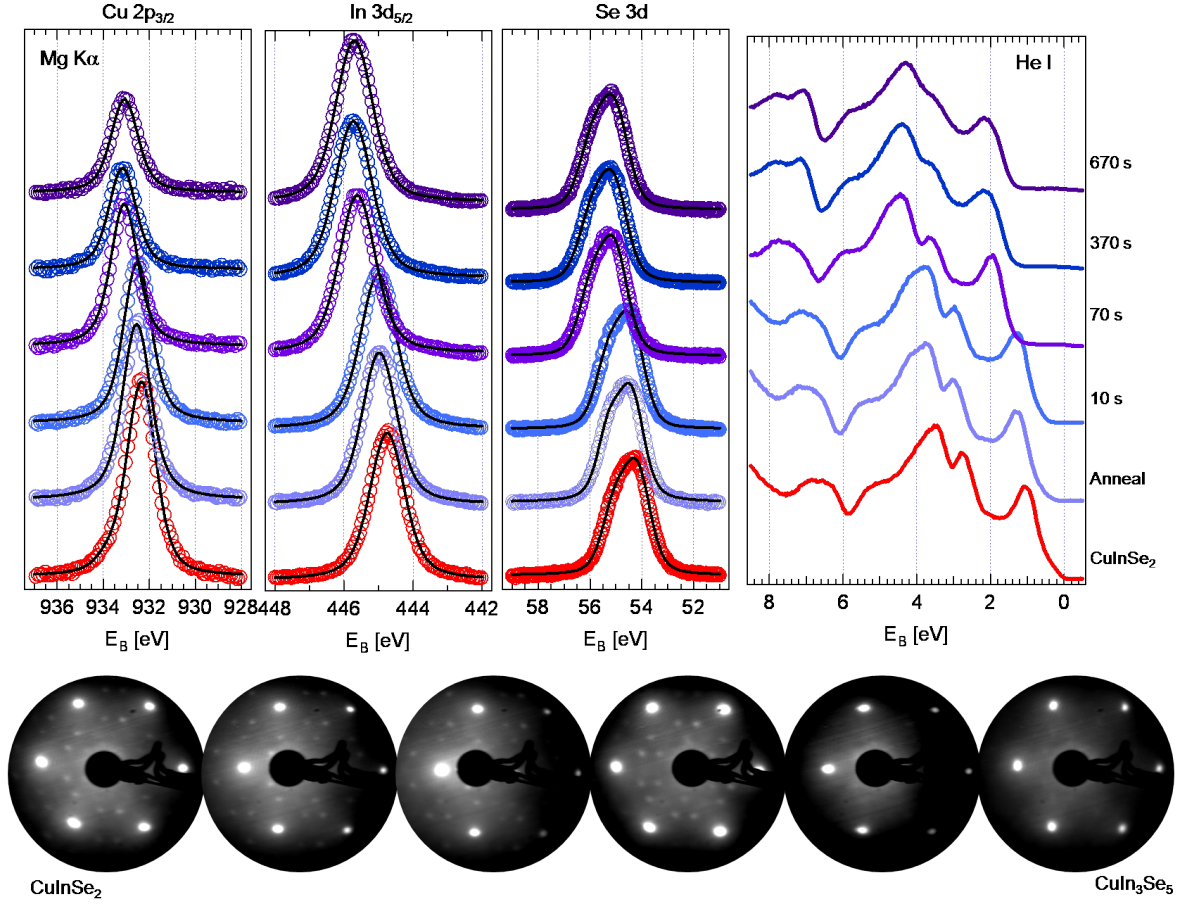


Abb. 6.2: XP-Spektren der Rumpfniveaus und UP-Valenzbandspektren für die Bandanpassung zwischen CuInSe₂ und CuIn₃Se₅ für die einzelnen Präparationsschritte. Die LEED-Daten für jeden Präparationsschritt bei $E_{kin} = 57$ eV sind ebenfalls abgebildet.

ein erhält folgendes Ergebnis:

$$\Delta E_V = 0.98 \text{ eV} - 0.87 \text{ eV} = (0.11 \pm 0.1) \text{ eV} \quad (6.1)$$

Dieser Wert liegt deutlich unter der theoretischen Vorhersage von 0.34 eV. Der Grund für die Abweichung ist in der Verwendung der HeI-Spektren bei der Bestimmung der VBM zu suchen, da hier die Valenzbandkante nicht am Γ -Punkt gemessen wird. Korrigiert man die VBM mit Hilfe der am Synchrotron gemessenen Spektren (Abb. 6.3d,e) erhält man $E_{VBM}^{Subst} = 0.18 \text{ eV}$ und $E_{VBM}^{Deposit} = 1.33 \text{ eV}$. Damit ergibt sich für den Valenzbandoffset:

$$\Delta E_V = 1.33 \text{ eV} - 0.18 \text{ eV} - 0.87 \text{ eV} = (0.28 \pm 0.1) \text{ eV} \quad (6.2)$$

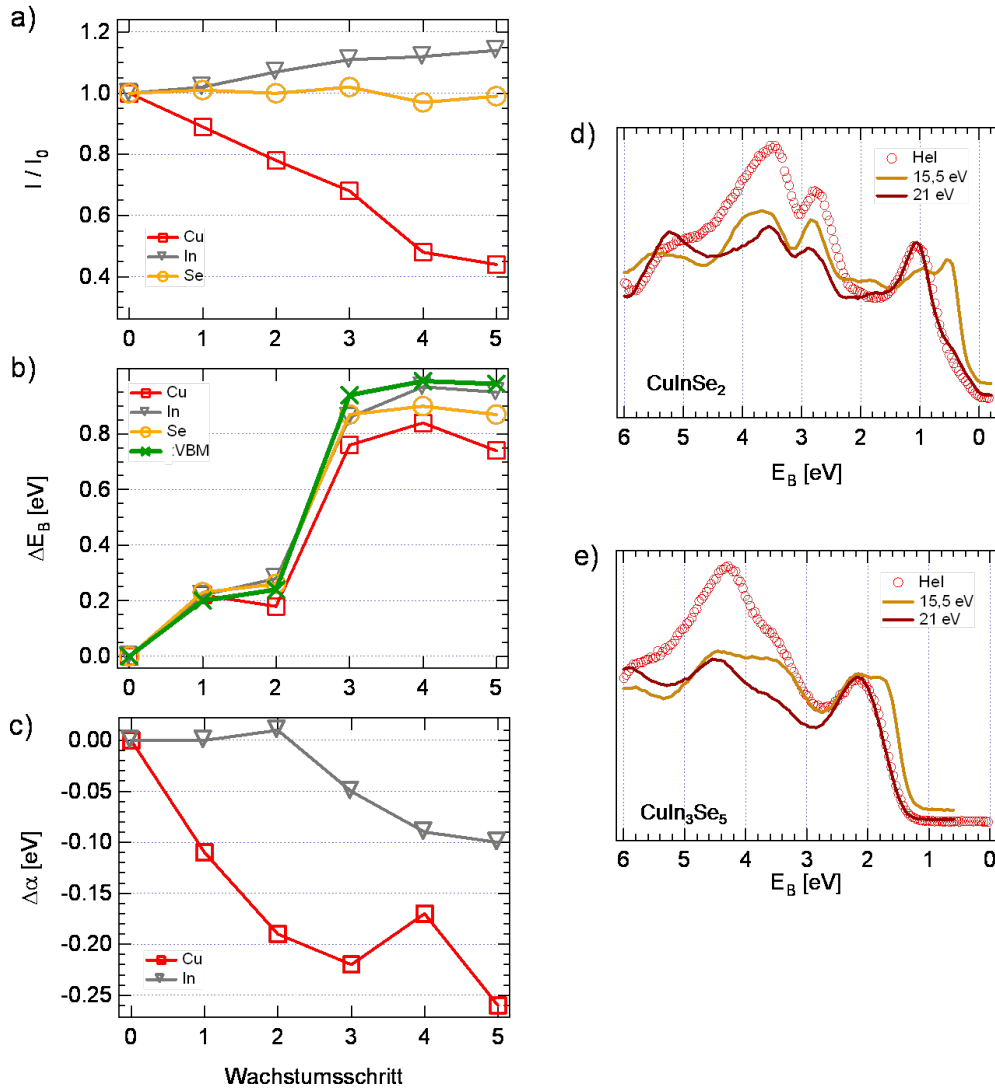


Abb. 6.3: a) Normierte Intensitäten der Emissionen aus Cu2p-, In3d und Se3d-Rumpfniveaus für die einzelnen Präparationsschritte. b) Verschiebung der Bindungsenergien der Rumpfniveaus. c) Änderung der Auger-Parameter der Metalle. d) Konstruktion zur Bestimmung des VBM des CuInSe_2 -Substrats. e) Konstruktion für Defektverbindung (letzter Wachstumsschritt).

Hier liegt der theoretische Wert im Bereich des experimentellen Fehlers und man erhält folglich eine gute Übereinstimmung. Die auftretende Abweichung bei Nichtbeachtung der Dispersion des obersten Valenzbandes macht also die präzise Messung des Valenzbandoffsets unmöglich.

Ebenfalls in den Daten enthalten ist die Information über die Position des Vakuumniveaus. Damit lässt sich prüfen ob ein Dipol an der Grenzfläche vorhanden ist. Aus den

Ionisierungsenergien und dem VBO erhält man mit Gl. 3.16:

$$eD = 5.88 \text{ eV} - 6.19 \text{ eV} + 0.28 \text{ eV} = -0.03 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV} \quad (6.3)$$

Aufgrund des geringen Ladungstransfer zwischen den Atomlagen beim Übergang zur Defektverbindung ergibt sich also kein messbarer Dipolbeitrag. Dies ist verständlich, da sich die beteiligten Kationen und Anionen an der Grenzfläche nicht ändern.

Diskussion

Eine weitere direkte Messung der Differenz der Valenzbandmaxima von CuInSe₂ und CuIn₃Se₅ ist nicht bekannt. Es existiert jedoch ein Vergleich der Bandanpassungen zwischen CdS und einer kupferarmen epitaktischen Schicht CuIn₃Se₅(001) [137] sowie einer stöchiometrischen Spaltfläche CuInSe₂(011) [66]. Beide Studien ergaben praktisch identische Valenzbanddiskontinuitäten zwischen CdS und dem Chalkopyrit, was einem Valenzbandoffset zwischen CuInSe₂ und CuIn₃Se₅ von ≈ 0 eV entspricht. Aufgrund der vom Kupfergehalt abhängigen Position des Valenzbandmaximums erwartet man jedoch unter Anwendung der Transitivitätsregel für die stöchiometrische Oberfläche eine um 0.34 eV größere Diskontinuität. Der verringerte experimentelle Wert ist vermutlich in der nicht korrekten Bestimmung des VBMs der CuInSe₂(011)-Probe zu suchen. Einerseits tritt bei einkristallinen Proben die Dispersion der Valenzbänder für unterschiedliche Anregungsenergien auf, zum anderen verschiebt sich das VBM für höhere Anregungsenergien zu höheren Bindungsenergien (vgl. Abb. 5.14a). Der Grund für letztere Beobachtung ist der reduzierte Wirkungsquerschnitt der Se4p-Zustände am VBM bei hohen Anregungsenergien. Beide Effekte sind in der Lage Abweichungen in der Größenordnung der theoretisch erwarteten Diskontinuität von 0.34 eV zu produzieren und müssen daher berücksichtigt werden.

Der experimentelle Nachweis der Valenzbanddiskontinuität bestätigt das gängige Modell des Bandkantenverlaufs in CuInSe₂ und der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle. Viele elektronische Eigenschaften des CuInSe₂ lassen sich auf Cu(In,Ga)Se₂ mit niedrigem Gallium-Gehalt von bis zu 30 % übertragen. So sind insbesondere die Defektphysik, die Ausbildung einer kupferarmen Oberfläche sowie die damit einhergehende Absenkung des VBM vergleichbar. Diese Übertragbarkeit gilt jedoch nicht unbedingt für andere Chalkopyrite wie CuGaSe₂ und CuInS₂.

Die experimentelle Position des VBM der Defektverbindung beträgt 1.33 eV. Deren Oberfläche ist somit n-leitend und das VBM deutet auf eine Aufweitung der Bandlücke verglichen mit CuInSe₂-Volumenmaterial ($E_g=1.04$ eV) hin. Dieser Wert ist sehr gut mit

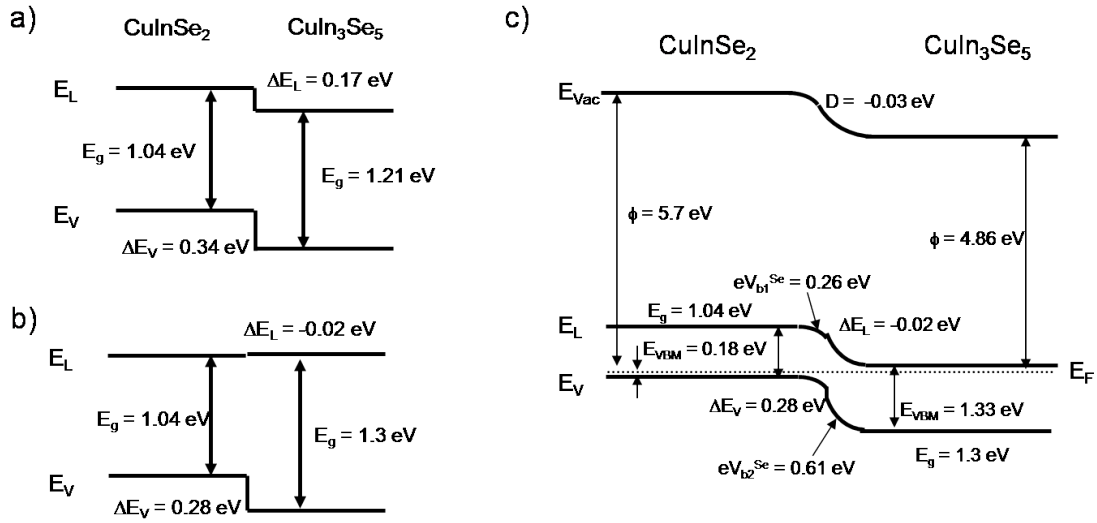


Abb. 6.4: a) Bandanpassung an der CuInSe₂/CuIn₃Se₅-Grenzfläche nach [14]. b) Experimentelle Bandanpassung. c) Banddiagramm für das beschriebene Bandanpassungsexperiment.

Literaturwerten der Oberflächenbandlücke vereinbar (1.3 eV [31], 1.4 eV [71]). Mit der oben abgeleiteten Valenzbanddiskontinuität kann so die Leitungsbanddiskontinuität der Grenzfläche angegeben werden:

$$\Delta E_L = 1.3 \text{ eV} - 1.04 \text{ eV} - (0.28 \pm 0.1) \text{ eV} = (-0.02 \pm 0.1) \text{ eV} \quad (6.4)$$

Es ergibt sich also experimentell eine Flachbandsituation im Leitungsband, was eine leichte Abweichung vom Cliff ($\Delta E_L = 0.17 \text{ eV}$) der theoretischen Bandanpassung darstellt [13] (s. Abb. 6.4). Die flache Bandanpassung entspricht einer für den Wirkungsgrad der Solarzelle vorteilhaften Situation und ist das gängige Modell um die hohe Effizienz der CIGS-Solarzellen zu erklären.

6.2 Die ZnSe-Pufferschicht

Die höchsten Wirkungsgrade polykristalliner Chalkopyrit-Solarzellen werden mit einer im chemischen Bad abgeschiedenen CdS-Pufferschicht erzielt (CBD, *chemical bath deposition*). Diese Methode bringt aber auch verschiedene Probleme mit sich [131]. Zum einen ist die *Abscheidung* des CdS im chemischen Bad aufwändig was die Prozessführung der Solarzellenproduktion betrifft, da er eine Unterbrechung der Vakuumdeposition von Absorber

und Fensterschicht darstellt. Aus diesem Grund wurden bereits vielversprechende Versuche unternommen, das CdS in einem *in-line* Prozess mittels PVD (*physical vapor deposition*) aufzubringen [138, 139]. Zum anderen ist das Material CdS an sich problematisch. Das Schwermetall Cadmium belastet die Umwelt und sollte daher wenn möglich vermieden werden. Außerdem limitiert die Bandlücke des CdS mit 2.4 eV die Leistung der Solarzelle durch Absorption im kurzwelligen Bereich.

Zu den naheliegendsten Alternativen gehören die Zink-Chalkogenide, die wie Cadmium über eine im Vergleich zu den Chalkopyriten vergrößerte Bandlücke und ähnliche Gitterkonstanten verfügen. In diesem Kapitel soll daher die Grenzflächenbildung zwischen CuInSe₂ und ZnSe untersucht werden. Zur Abscheidung wird MBE, die als eine spezielle Form der PVD betrachtet werden kann, verwendet. Neben der möglichen technologischen Anwendung als Pufferschicht ist die Grenzfläche auch für die in Kap. 6.3 untersuchte Anpassung zwischen CuInSe₂ und MOMBE-gewachsenem ZnO interessant.

ZnSe-Wachstum auf CuInSe₂(112)

Als Substrat für das Bandanpassungsexperiment wurde wiederum CuInSe₂(112) (Cu/In = 0.78) als die technologisch interessante Oberflächenorientierung gewählt. Diese wurde auf einen ebenen GaAs(111)-Wafer aufgewachsen und besitzt die in Kap. 4.4 erläuterte Domänenstruktur, weil GaAs verglichen mit CuInSe₂ eine höhere Symmetrie aufweist. Scheidet man wiederum ZnSe auf CuInSe₂ ab, so besitzt das Deposit eine höhere Symmetrie als die einzelnen Domänen des Substrats, die Bedingungen für 3D-Wachstum bzw. vollständige Epitaxie sind erfüllt. Es ergeben sich folgende Epitaxierelationen:

$$\begin{aligned}\text{ZnSe } \{111\} &|| \text{CuInSe}_2 \{112\} \\ \text{ZnSe } \{1\bar{1}0\} &|| \text{CuInSe}_2 \{2\bar{2}0\} \\ \text{ZnSe } \{\bar{1}\bar{1}2\} &|| \text{CuInSe}_2 \{\bar{1}\bar{1}1\}\end{aligned}$$

Die Gitterfehlانpassung beträgt 1.9% und liegt damit im Bereich des Gitterfehlers zwischen CuInSe₂ und GaAs, was ebenfalls epitaktisches Wachstum erwarten lässt. ZnSe wurde aus der Verbindung in einer Effusionszelle verdampft, die Substrattemperatur während der Abscheidung betrug 350 °C. Die hohe Temperatur wurde gewählt um epitaktisches Wachstum zu begünstigen.

Um den Wachstumsmodus experimentell zu analysieren werden die LEED-Bilder nach jedem Aufdampfschritt betrachtet (Abb. 6.5). Das Substrat zeigt die Überstruktur der stöchiometrischen Oberfläche, die auch während der ersten Depositionsschritte abgeschwächt

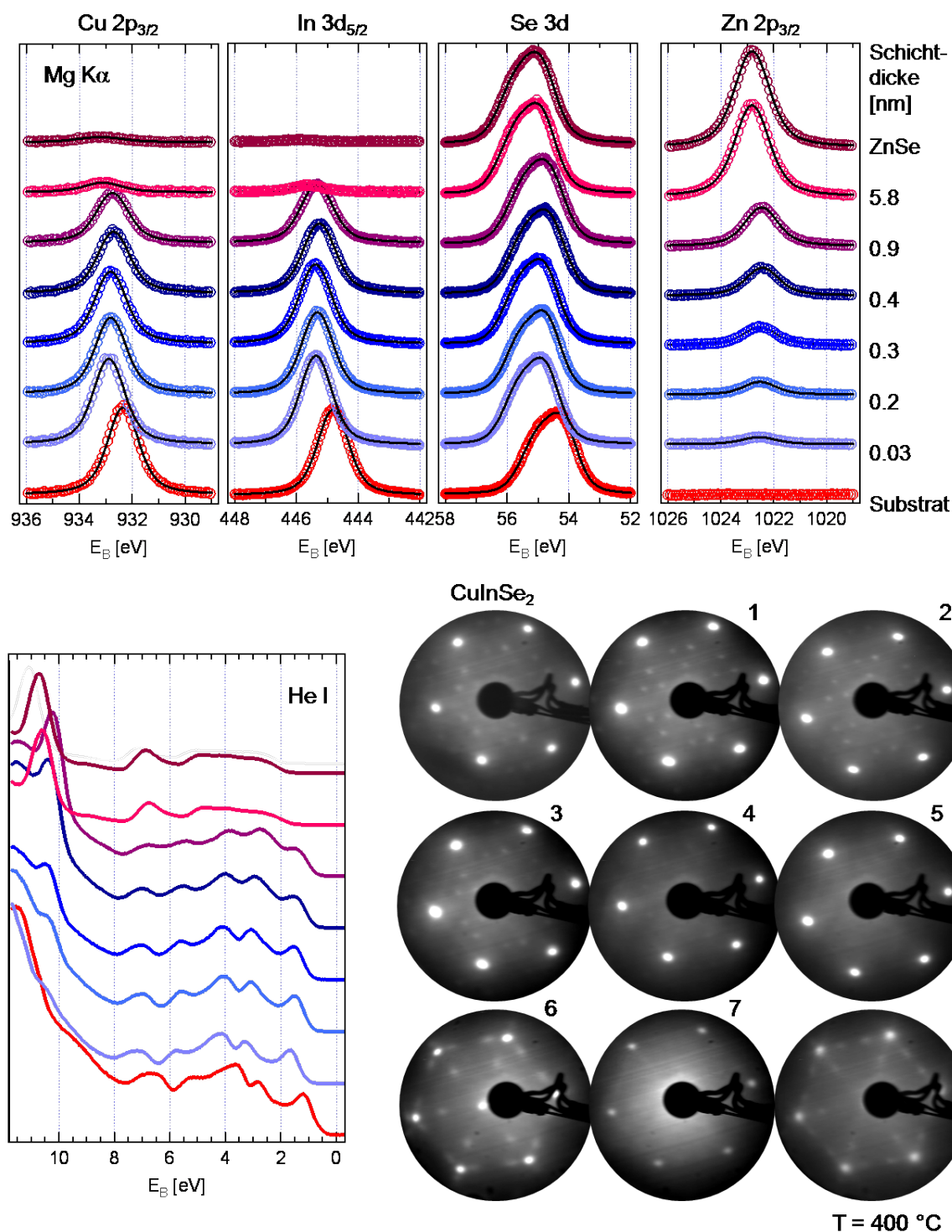


Abb. 6.5: Photoemissions- und LEED-Daten zur Abscheidung von ZnSe auf CuInSe₂ für die einzelnen Präparationsschritte. Zusätzlich ist das LEED-Bild nach dem Heizen auf $T = 400^\circ\text{C}$ abgebildet. E_{kin} betrug jeweils 42 eV.

erhalten bleibt. Ab den 4. Depositionsschritt und einer Schichtdicke von 0.4 nm ist der Überstruktur nicht mehr erkennbar, übrig bleibt das hexagonale Muster der ZnSe(111)-Oberfläche. Nach dem 6. Schritt sind Facettenreflexe erkennbar, für die dicke ZnSe-Schicht verschwinden diese im hohen Sekundärelektronenuntergrund. Die Facettenreflexe lassen sich durch Ausheilen der ZnSe-Schicht bei 400 °C wieder herstellen. An einer mit van-der-Waals-Epitaxie gewachsene ZnSe(111)-Schicht wurde ebenfalls keine Überstruktur beobachtet [140]. Jedoch erwartet man eine Rekonstruktion der polaren (111)-Oberfläche zum Ladungsausgleich in Verbindungshalbleitern wie sie für GaAs(111) beobachtet wird [141]. Die Abwesenheit einer Überstruktur in den Messdaten wird daher mit einer unzureichenden Ordnung der stark facettierten ZnSe-Schicht erklärt.

Weiteren Aufschluss über die Art des Wachstums geben die XP-Spektren der Rumpfniveaus der beteiligten Elemente für die einzelnen Depositionsschritte in Abb. 6.5. Kupfer- und Indiumsignal werden näherungsweise gleichmäßig abgedämpft, gleichzeitig steigt die Zinkemission und das Selensignal bleibt konstant. Die Auftragung der Intensitäten relativ zum Anfangs- respektive Endwert (für Zink) in Abb. 6.6a zeigt eine etwas schwächere Abdämpfung des Indiums verglichen mit dem Kupfersignal während des initiellen Wachstums. Dies kann einerseits mit den unterschiedlichen kinetischen Energien der jeweiligen Photoelektronen erklärt werden kann, wobei die höhere kinetische Energie der aus dem In3d-Niveau emittierten Elektronen zu einer geringeren Abdämpfung führt. Möglicherweise ist die Reduktion des Kupfersignals aber auch auf eine Kupferverarmung der Oberfläche unter Bildung der Defektverbindung CuIn₃Se₅ zurückzuführen, wie es beim Aufbringen dünner CdS-Schichten beobachtet wurde [142]. Der Mechanismus beruht auf der Bildung von V_{Cu} durch eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in der Bandlücke (vgl. Kap. 2.2).

Aus der Verlauf der Abdämpfungen der Substratsignale und dem Anstieg der Zinkemission kann auf den Wachstumsmodus geschlossen werden. Der in Abb. 6.6a vorliegende Verlauf spricht für ein Lagenwachstum. Der Vergleich mit den LEED-Daten zeigt, dass dies nur eingeschränkt gilt: Die Facettenreflexe deuten auf ein teilweise inselartiges oder Mischwachstum hin. Für die dicker werdende ZnSe-Schicht verschwindet das Indiumsignal vollständig, die Kupferemission sinkt dagegen nicht vollständig auf Null ab. Dies spricht für eine thermisch induzierte Kupferdiffusion aus dem Substrat in das ZnSe unter Bildung von Kupferseleniden.

Bandanpassung

Wie aus Abb. 6.6b ersichtlich wird, verschieben sich die Rumpfniveaus gleichmäßig zu höhe-

ren Bindungsenergien, was auf eine Bandverbiegung in Folge der Grenzflächenbildung und nicht etwa auf eine chemische Verschiebung hindeutet. Die Auger-Parameter der Metalle (Abb. 6.6) weisen nur eine sehr geringe Änderung unter 0.1 eV im Verlauf des Experiments auf, die chemische Umgebung ändert sich also nur schwach.

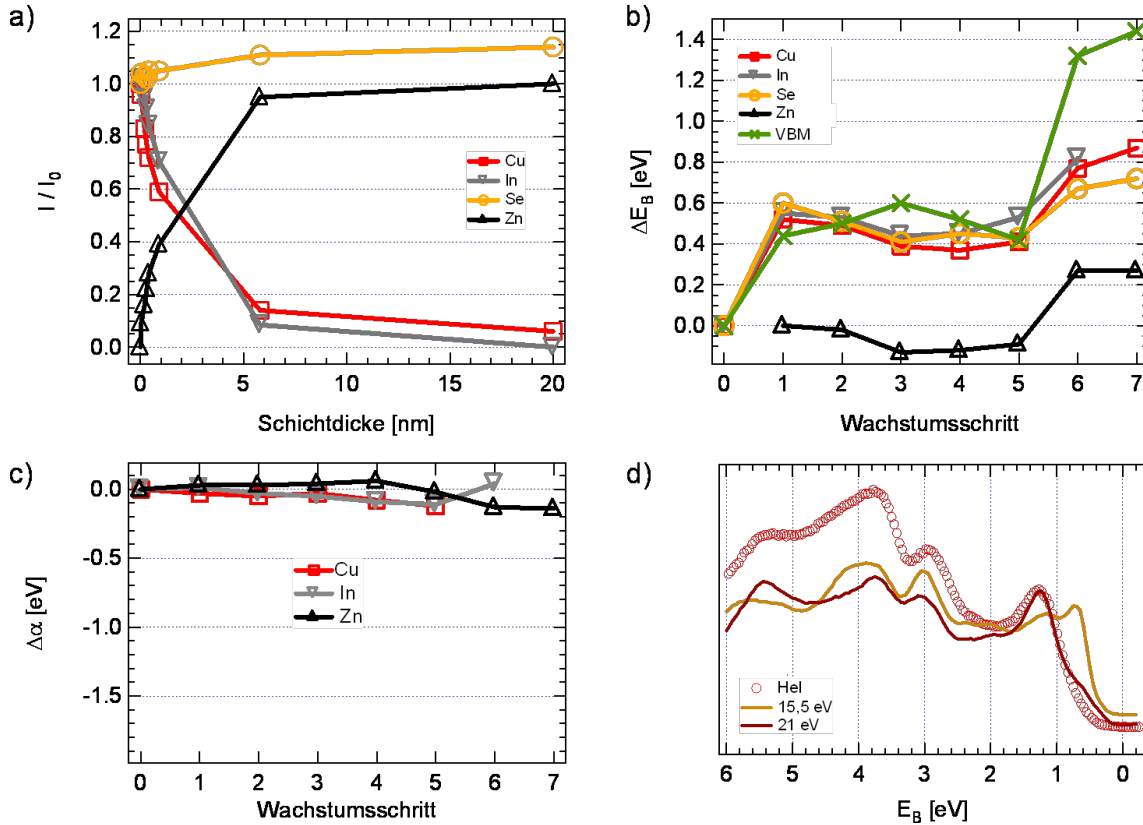


Abb. 6.6: a) Dämpfung der XP-Linien $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Se}3d$ und $\text{Zn}2p_{3/2}$ relativ zum Anfangs- bzw. Endwert (Zink) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. b) Verschiebung der Bindungsenergie der Photoemissionslinien im Verlauf des Bandanpassungsexperiments. c) Änderung der Auger-Parameter während der Bandanpassung. d) Korrektur der Position des Fermi-Niveaus mit Synchrotrondaten.

Das Valenzband zeigt einen graduellen Übergang von CuInSe_2 zu ZnSe mit Ausbildung der $\text{Zn}3d$ -Linie bei $E_B \approx 11$ eV. Mit der in Kap. 6.1.1 verwendeten Methode erhält man $E_{VBM}^{\text{CuInSe}_2} = 0.38$ eV (s. Abb. 6.6d), für die ZnSe Schicht ergibt sich mit konventioneller Extrapolation der vorderen Valenzbandkante $E_{VBM}^{\text{ZnSe}} = 1.9$ eV. Der Abstand zum $\text{Zn}3d$ -Niveau beträgt 9.2 eV, in guter Übereinstimmung mit der Literatur [140]. Die Bandverbiegung im Substrat beträgt 0.55 eV, im ZnSe weitere 0.25 eV. Damit lässt sich die Valenzbanddis-

kontinuität berechnen:

$$\Delta E_V = 1.9 \text{ eV} - 0.38 \text{ eV} - 0.55 \text{ eV} - 0.25 \text{ eV} = (0.72 \pm 0.1) \text{ eV} \quad (6.5)$$

Dieser Wert entspricht praktisch exakt den theoretischen Ergebnissen für die Bandanpassung der untersuchten Grenzfläche (0.72 eV [143] , 0.73 eV [42]) und stimmt auch mit dem Resultat eines früheren Experiments (0.7 eV [144]) überein. Dies spricht wiederum für die Möglichkeit, Valenzbanddiskontinuitäten mit Photoemission exakt zu bestimmen und diese mit modernen theoretischen Modellen exakt zu berechnen. Dagegen versagen veraltete Modelle wie die *common anion rule*, die für zwei Materialien mit gleichen Anionen einen geringen Valenzbandoffset vorhersagt [145].

Mit der experimentell ebenfalls zugänglichen Austrittsarbeit kann die Ionisierungsenergie und damit der Grenzflächendipol unter Verwendung der Gl. 3.16 berechnet werden:

$$eD = 5.62 \text{ eV} - 6.48 \text{ eV} + 0.72 \text{ eV} = (-0.14 \pm 0.1) \text{ eV} \quad (6.6)$$

Wie zu erwarten fällt der Dipol gering aus da es sich hier um die Grenzfläche zweier polarer Materialien handelt. Beide haben zudem das Anion gemeinsam, lediglich in den Kationenebenen werden Kupfer und Indium durch Zink ersetzt was insgesamt eine geringe Änderung der Polarität ergibt (vgl. [39]).

Diskussion

In der Literatur finden sich verschiedene Beispiele für die experimentelle Bestimmung der Valenzbandoffsets zwischen Chalkopyriten und II-VI-Halbleitern. Besonders für Chalkopyrite mit großer Bandlücke erhält man eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Als Beispiele seien hier die Grenzflächen ZnSe/CuGaSe₂(001) [132] und CdS/CuInS₂ [67] genannt. Bei CuGaSe₂ handelte es sich um eine mit MOCVD hergestellte, epitaktische Probe, auf welche ZnSe im Vakuum aufgedampft wurde. Die mit Photoemission bestimmte Valenzbanddiskontinuität betrug 0.6 eV und liegt somit im Bereich der theoretischen Ergebnisse von 0.68 eV [143] und 0.55 eV [45]. Die Bandanpassung eines im Vakuum gespaltenen, stöchiometrischen CuInS₂-Kristalls mit CdS ergab $\Delta E_V = 0.6 \text{ eV}$, die theoretischen Ergebnisse liegen hier bei 0.79 eV [143] und 0.46 eV [45]. Diese relative große Differenz zwischen den theoretischen Ergebnissen für diese Grenzfläche verdeutlicht auch die Notwendigkeit einer experimentellen Überprüfung.

In den oben vorgestellten Ergebnisse stimmen theoretische Valenzbanddiskontinuitäten und

diejenigen aus der Photoemission weitgehend überein. Eine deutliche Abweichung ergab sich jedoch für die CdS/CuInSe₂(011)-Grenzfläche [39] was, wie in Kap. 6.1.2 beschrieben wurde, mit der möglicherweise fehlerhaften Bestimmung der vorderen Valenzbandkante zusammenhängen könnte.

In einer detaillierten Studie der Grenzfläche zwischen polykristallinem Cu(In,Ga)Se₂ und CdS [22] wurde eine Kupferdiffusion während der Grenzflächenbildung diskutiert. In Folge der Verschiebung des Fermi-Niveaus zum Leitungsband entstehen spontan V_{Cu} -Defekte im Chalkopyrit im Bereich der Grenzfläche, was eine Kupferverarmung zur Folge hat [110]. Dies wird in [22] für nah-stöchiometrische Absorber beobachtet. Für die hier vorgestellte Untersuchung der CuInSe₂/ZnSe-Grenzfläche fehlt jedoch die nötige Datenbasis um diesen Effekt genauer zu untersuchen. Wie im vorigen Abschnitt diskutiert finden sich jedoch Anzeichen für ein solches Verhalten. Die grenzflächeninduzierte Kupferdiffusion wird in Kap. 6.3 für den Fall CuInSe₂/ZnO genauer untersucht werden.

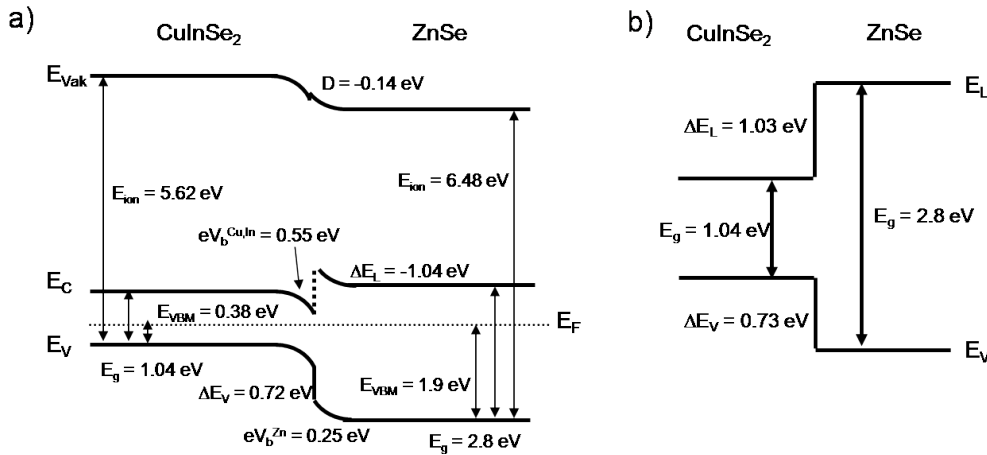


Abb. 6.7: a) Experimentelles Banddiagramm für die Bandanpassung an der CuInSe₂/ZnSe-Grenzfläche. b) Bandanpassung unter Verwendung der Valenzbanddiskontinuität aus [42] und den Bandlückenenergien aus der Literatur.

Das Valenzbandmaximum der meisten Puffermaterialien liegt im Banddiagramm deutlich unterhalb demjenigen des CuInSe₂. Für die Transporteigenschaften und den Wirkungsgrad der Solarzelle ist dann jedoch die Leitungsbandanpassung entscheidend (vgl. Kap. 2.3.2). Unter Verwendung der Bandlückenenergien aus der Literatur erhält man für die Leitungsbanddiskontinuität zwischen CuInSe₂ und ZnSe

$$\Delta E_L = 1.04 \text{ eV} - 2.8 \text{ eV} + 0.72 \text{ eV} = -1.04 \text{ eV} \quad (6.7)$$

für eine abrupte Grenzfläche mit volumenartigen Bandlückenenergien. Die Diskontinuität entspricht also einem *spike* in der Größenordnung 1 eV und stellt somit eine hohe Barriere dar, welche die Elektronen mittels thermischer Energie kaum überwinden können. Folglich ist eine dicke ZnSe-Pufferschicht für CuInSe₂ ungeeignet, da hier der elektronische Transport zu stark behindert wird. Dies ist sicher einer Gründe warum Solarzellen mit ZnSe-Pufferschicht nur vergleichsweise geringe Wirkungsgrade erzielen [146]. An dieser Situation ändert sich auch durch eine Kupferverarmung der Grenzfläche nichts, denn diese bewirkt lediglich eine Absenkung des VBM im Absorber, beeinflusst also nur die Valenzbanddiskontinuität. Die in Kap. 6.1.2 abgeleitete flache Leitungsbandanpassung zwischen CuInSe₂ und Defektverbindung ergibt mit der Transitivitätsregel näherungsweise die selbe Leitungsbanddiskontinuität der beiden Materialien mit ZnSe oder anderen Halbleitern. Damit ist ZnSe auch als Pufferschicht für CuIn₃Se₅-Absorber ungeeignet. Die Situation verbessert sich beim Übergang zu Gallium-haltigem Material. Das Hinzufügen von Gallium bewirkt eine Anhebung des Leitungsbandminimums im Absorber, wodurch sich der Spike zum ZnSe-Puffer verringert. Für CuGaSe₂ erhält man einen geringen Spike von ca. 0.4 eV im Leitungsband, was gute Transporteigenschaften an dieser Grenzfläche erwarten lässt [132].

Aus den berechneten Valenzbanddiskontinuitäten kann geschlossen werden, dass die Verwendung einer reinen ZnS-Pufferschicht in CIGS-Solarzellen zu einer ähnlich ungünstigen Bandanpassung wie im Fall von ZnSe führt [45]. Geeignete Bandanpassungen mit CuInSe₂ lassen die Zn(O,S)-Pufferschichten erwarten. Als einfaches Modellsystem wird daher im folgenden Kapitel die Bandanpassung mit ZnO untersucht.

6.3 ZnO-Pufferschichten mit dem MOMBE-Verfahren

Verschiedene Depositionstechniken und Materialien wurden untersucht, um ein vakuumkompatibles Verfahren zur Aufbringung einer Cadmium-freien Pufferschicht zu entwickeln. Tatsächlich ist es dabei gelungen den Wirkungsgrad vergleichbarer Cadmium-haltiger Solarmodule zu erreichen oder sogar zu übertreffen [147, 131]. Ein vielversprechender Ansatz der hier näher diskutiert werden soll, ist die mit ALD (*atomic layer deposition*) abgeschiedene Zn(O,S)-Pufferschicht [148]. Mit dieser Methode konnten, unter Verwendung eines Cu(In,Ga)Se₂ Absorbers mit ZnO:Al-Fensterschicht, Solarzellen mit bis zu 18.5 % Wir-

kungsgrad im Labormaßstab hergestellt werden. Ein großer Vorteil des Verfahrens ist, dass es sich in einen *in-line* Vakuumprozess integrieren lässt. Nachteilig ist die niedrige Wachstumsgeschwindigkeit, die jedoch für dünne Pufferschichten noch akzeptabel ist, sowie die momentan vorhandenen Probleme mit der Langzeitstabilität [131].

Hinsichtlich der Bandlücke und der Bandanpassung mit dem Absorber bietet das Materialsystem den Vorteil, dass mit dem Verhältnis Sauerstoff zu Schwefel die elektronischen Eigenschaften gezielt angepasst werden können und auch mit dem Abstand zur Grenzfläche im Absorber variiert werden können. Dieses Verfahren zur Optimierung ähnelt der Beimischung von Gallium und dessen Konzentrationsgradienten im Absorber (vgl. Kap. 2). Als Precursor im ALD-Prozess werden gewöhnlich Diethylzink (DEZ) und H_2O sowie H_2S verwendet.

Ein Verfahren zur Abscheidung kristalliner Schichten im UHV, welches ebenfalls metallorganische Ausgangsmaterialien verwendet ist die MOMBE (Metall-organische Molekularstrahlepitaxie) [149]. Betrachtet man das ZnO-Wachstum, dann werden die Precursor DEZ und Wasser hier gleichzeitig und bei niedrigem Druck in das Vakuumssystem eingelassen [150]. Damit unterscheidet sich das Verfahren von ALD, da hier die Quellenmaterialien in kurzen Pulsen bei vergleichsweise hohem Druck und getrennt zugeführt werden [151]. In diesem Kapitel soll die Eignung der MOMBE-gewachsenen ZnO-Pufferschichten für die Anwendung in der Photovoltaik durch Bestimmung der Bandanpassung mit CuInSe_2 überprüft werden. Dabei sollen unter Anderem mögliche Unterschiede, die sich durch die gegenüber der ALD veränderte Prozessführung ergeben, sowie der Einfluss der Orientierung der einkristallinen Proben untersucht werden.

6.3.1 Präparation und Eigenschaften des Zinkoxids

Kristallstruktur

Wie in anderen II-VI-Verbindungen und den Chalkopyriten sind auch im ZnO die Anionen jeweils tetraedrisch von vier Kationen umgeben und umgekehrt. Die Ionizität der Bindung liegt dabei an der Grenze zwischen kovalentem und ionischem Charakter. Die thermodynamisch stabilste Phase bei Raumtemperatur ist die hexagonale Wurtzitstruktur, es ist allerdings möglich durch epitaktisches Wachstum auf kubische Substrate auch die Zinkblendestruktur zu erhalten [152]. Die hexagonale Einheitszelle des Wurtzitgitters kann Abb. 6.8a entnommen werden. Die Abmessungen sind durch die Gitterparameter $a = 3.25 \text{ \AA}$ und $c = 5.20 \text{ \AA}$ gegeben. Zink- und Sauerstoffatome bilden eigene Untergitter

mit hexagonal dichter Kugelpackung und Ebenen entlang der c-Achse. Diese wechselnde Abfolge hexagonaler Ebenen von Kationen und Anionen entspricht, bis auf die geänderte Stapelfolge, der (111)-Richtung im Zinkblendegitter und damit auch der (112)-Richtung im Chalkopyrit. Aus diesem Grund ist die polare (0001)-Oberfläche des Wurtzit-ZnO relevant für das Wachstum auf Chalkopyrit (vgl. CuInS₂/ZnO-Grenzfläche in [69]).

Elektronische Struktur

Das Valenzband wird aus Zn3d- und O2p-Zuständen gebildet, das Leitungsbandminimum ist vorwiegend von Zn4s-Elektronen abgeleitet. Zur quantitativ korrekten Berechnung der Bandstruktur ist die Berücksichtigung der Zn3d-Zustände unerlässlich, die Behandlung als Rumpfniveaus führt zu deutlichen Abweichungen gegenüber Photoemissionsdaten. Das Valenzbandspektrum einer polykristallinen ZnO-Schicht in Abb. 6.8b zeigt deutlich die Zn3d-Zustände des unteren und die O2p-Zustände des oberen Valenzbandes. Das Valenzbandmaximum liegt bei $E_B = 3.25$ eV, in Übereinstimmung mit der natürlichen n-Dotierung in ZnO (Bandlückenenergie $E_g = 3.44$ eV). Der Abstand zur maximalen Emission aus Zn3d-Zustände beträgt 7.55 eV, in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur (7.5 eV [153], 7.6 eV [154]).

Undotiertes ZnO ist aufgrund von Stöchiometrieabweichungen n-leitend, die verantwortlichen Defekte sind hauptsächlich Sauerstoff-Leerstellen V_O und Zink auf Zwischengitterplätzen Zn_i [152]. Auch extrinsische n-Dotierung kann mit Elementen der III. Hauptgruppe (Al, Ga, In) leicht realisiert werden. Dagegen ist die p-Dotierung wie auch in anderen Halbleitern mit großer Bandlücke durch Selbstkompensationseffekte unterdrückt. Die gute n-Leitung macht ZnO zu einem geeigneten Fenstermaterial in CIGS-Solarzellen.

Präparation mit MOMBE

Die Metall-organische Molekularstrahlepitaxie (MOMBE, *metal-organic molecular beam epitaxy*) kann als eine Kombination der in Kap. 3.1 beschriebenen Molekularstrahlepitaxie mit elementare Quellenmaterialien und Chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, *chemical vapor deposition*) aufgefasst werden. Wie in der CVD verwendet man auch hier gasförmige Ausgangsstoffe, was eine einfache und präzise Kontrolle der Materialzufuhr durch Einstellen eines bestimmten Druckes ermöglicht. Der Unterschied besteht in dem deutlich niedrigeren Druckbereich der MOMBE unterhalb von 10^{-4} mbar. Somit ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer als die Entfernung zwischen Probe und dem Einlassventil für die Quellenmaterialien, weshalb diese als gerichteter Molekularstrahl auf der Substra-

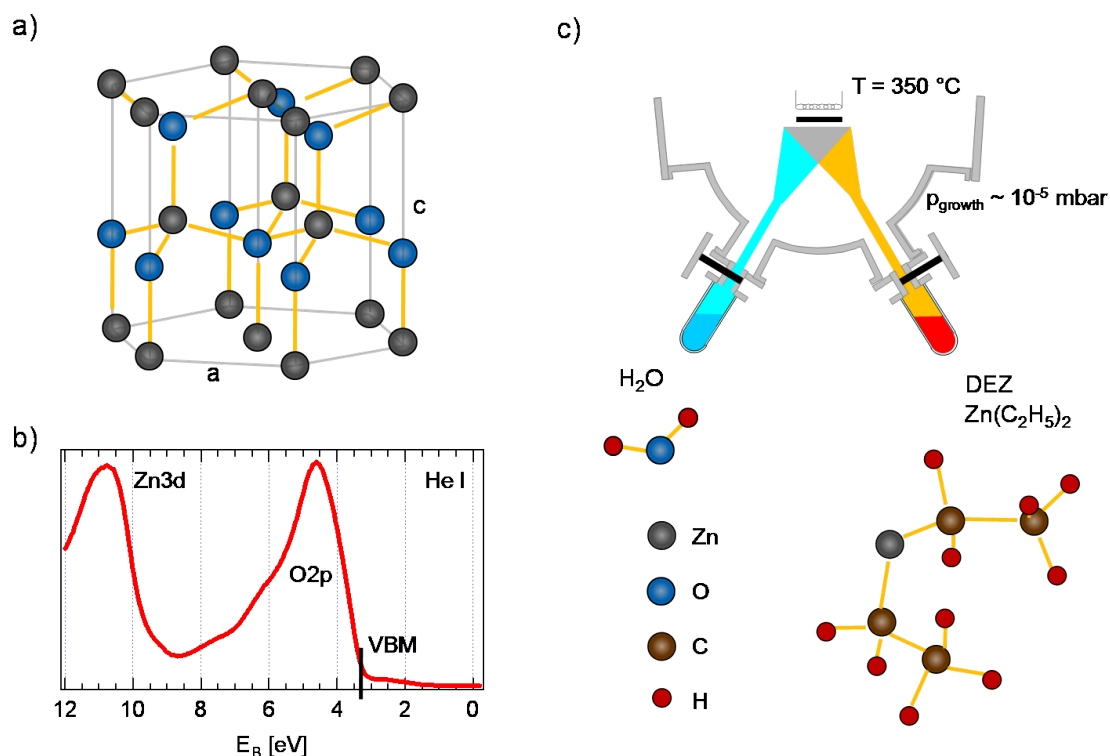


Abb. 6.8: a) ZnO-Gitter in der Wurtzit-Struktur. b) UP-Spektrum einer polykristallinen ZnO-Schicht. Die Probe wurde mit MOMBE auf $\text{CuInSe}_2(001)$ gewachsen. c) Anordnung der MOMBE-Kammer zur Herstellung von ZnO und Struktur des DEZ-Moleküls.

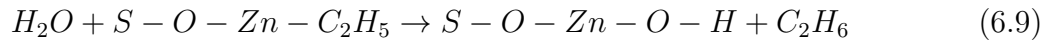
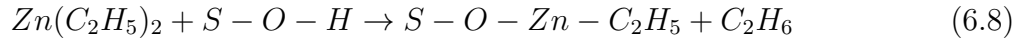
toberfläche auftreten (vgl. Abb. 6.8c). Dort findet dann die Reaktion der Ausgangsstoffe statt, die zum Schichtwachstum führt.

Die MOMBE erlaubt eine kontrollierte Abscheidung des ZnO im Monolagenbereich, was eine Voraussetzung für die Durchführung der Bandanpassungsexperimente mit Photoemission ist. Auf geeigneten Substraten wie Al_2O_3 und $\text{SiC}(0001)$ konnte epitaktisches ZnO-Wachstum gezeigt werden [70]. Selbst auf dem Chalkopyrit CuInS_2 ist trotz der hohen Gitterfehlpassung ein geordnetes Wachstum möglich. Dies ist insofern interessant, da ein geordnetes Wachstum auf einen guten Kontakt an der Grenzfläche hindeutet was wiederum vorteilhaft für die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle ist.

Für die Herstellung von ZnO wurden in dieser Arbeit Diethylzink (DEZ) und Wasser als Precursor (Ausgangsstoffe) verwendet. Die Struktur des Diethylzink-Moleküls ist in Abb. 6.8c gezeigt. Bei Raumtemperatur liegt DEZ als farblose Flüssigkeit vor, die mit Wasser explosiv reagiert und an Luft spontan brennt. Für die MOMBE wurden die Flüssigkeiten in Schenkelgläser gefüllt und über Dosierventile mit der UHV-Kammer verbunden. Somit

lässt sich der für das Wachstum gewünschte Partialdruck in der Kammer einstellen. Das Substrat befindet sich auf einem Manipulator mit resistiver Heizung, der für das Wachstum in Richtung der Precursor-Dosierventile rotiert wird. Weitere Details zum Aufbau finden sich in [70].

Typische Wachstumstemperaturen betragen 350°C und liegen damit deutlich unter den Temperaturen von 450°C die für die Herstellung epitaktischer ZnO-Schichten verwendet werden. Oberhalb von 350°C ließ sich jedoch kein nennenswertes Wachstum auf CuInSe₂ erzielen. Die Partialdrücke während des Wachstums betragen $p_{DEZ} = 2 \times 10^{-6}$ mbar und $p_{H_2O} = 8 \times 10^{-6}$, Wasser wurde also im Überschuss angeboten. Auch wenn die tatsächlich an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen nicht geklärt sind, geht man zumeist von einer zweistufigen Reaktion beim Schichtwachstum aus:



S bezeichnet hier das Substrat. Die an der oberflächlich gebundene OH -Gruppe kann mit der 2. Komponente der O1s-Emissionslinie in XP-Spektren identifiziert werden.

6.3.2 Initielles Wachstum auf Chalkopyrit

Um die Bandanpassung an der CuInSe₂/ZnO-Grenzfläche zu messen wurde ZnO mit MOM-BE schrittweise auf CuInSe₂-Substrate verschiedener Orientierung und Stöchiometrie aufgebracht. Die Partialdrücke der Precursor wurden dabei wie im vorigen Kapitel beschrieben eingestellt, die typische Wachstumstemperatur betrug 350 - 400°C während dem initiellen ZnSe-Wachstum und 325 - 350°C für die ZnO-Abscheidung. Einen Überblick erhält man auch hier durch Betrachtung der Rumpfniveaus und Valenzbandspektren im Zuge des Schichtwachstums. Beispielhaft werden hier Spektren für nah-stöchiometrisches CuInSe₂(112) mit Cu/In = 0.78 und (Cu+In)/Se = 1.12 gezeigt (Abb. 6.9) wobei folgende Beobachtungen von Bedeutung sind:

1. Während des initiellen Wachstums wird kein Sauerstoff an der Oberfläche abgeschieden. In den ersten beiden dargestellten Depositionsschritten ist bereits ein deutliches Zinksignal messbar, die Emission des Sauerstoffs kommt jedoch erst ab dem 3. Schritt hinzu.

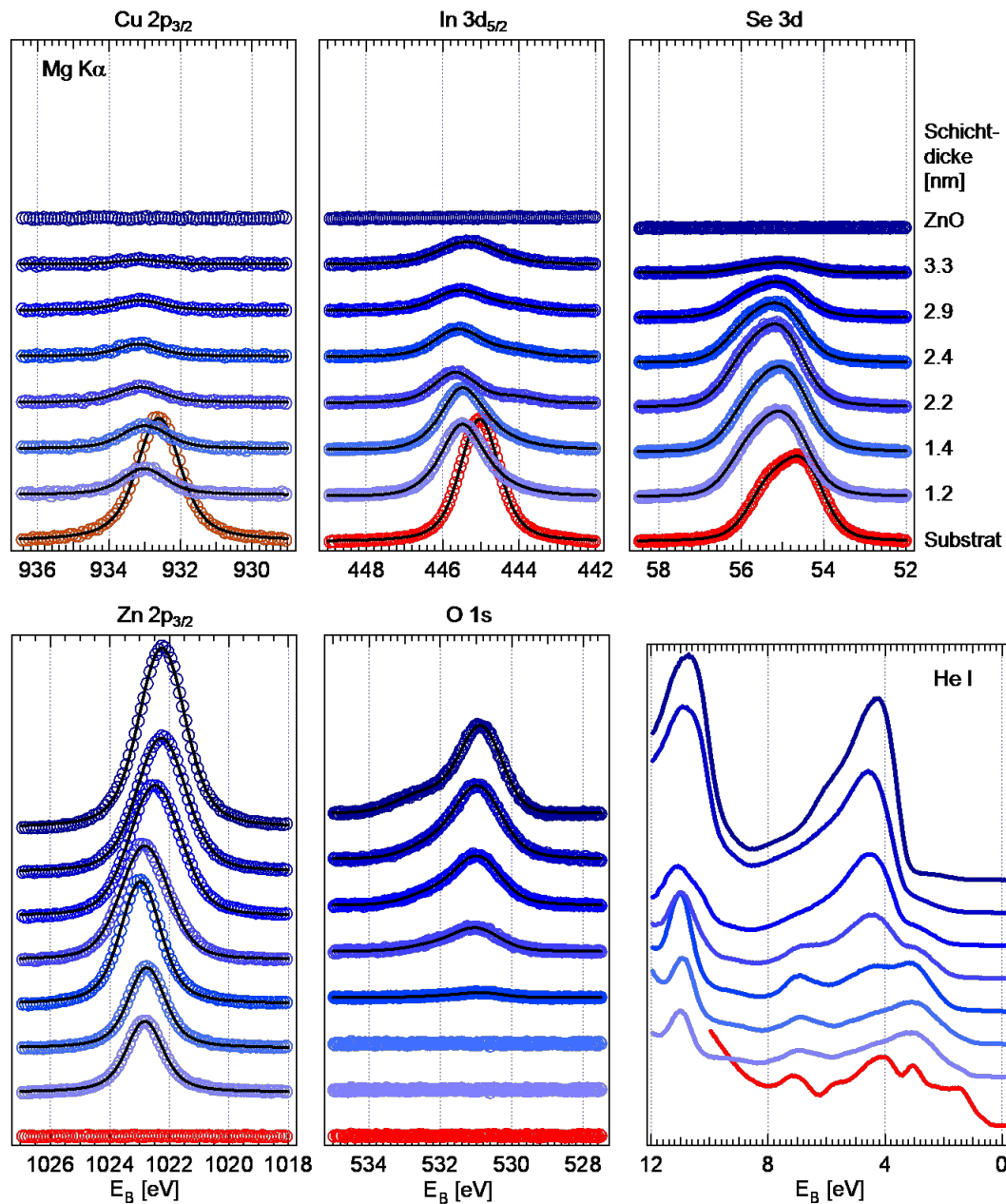


Abb. 6.9: XP- und UP-Spektren für das schrittweise Schichtwachstum von MOMBE-ZnO auf CuInSe₂(112).

- Die Abdämpfung der Substrat-Rumpfniveaus erfolgt ungleichmäßig. Während Kupfer- und Indiumsignal bereits während der Zinkabscheidung der ersten Schritte gedämpft sind, erfolgt eine Reduktion der Selenkonzentration erst mit Einsetzen der Sauerstoffabscheidung.

3. Ebenfalls voneinander abweichend ist die Dämpfung der Kupfer- und Indiumrumpfniveaus. Die Intensität der Cu2p-Linie nimmt während des initiellen Wachstums deutlich stärker ab als für In3d-Elektronen (s. auch Abb. 6.10a). Diese Differenz kann nicht ausschließlich mit der unterschiedlichen kinetischen Energie der Photoelektronen erklärt werden, die aus diesen Zuständen angeregt werden. Vielmehr deutet das Verhalten auf Diffusion von Indium und/oder Kupfer in Folge der Grenzflächenbildung hin.

Insgesamt zeigen bereits diese Beobachtungen dass das initiale ZnO-Wachstum von besonderer Bedeutung ist und verschiedene chemische Prozesse und Diffusion an der Grenzfläche auftreten. Die Schlussfolgerungen aus den einzelnen Punkte sind folgende:

Zu 1. und 2.: Die Zinkabscheidung der ersten Depositionsschritte, gepaart mit der Abwesenheit von Sauerstoff und einem ungedämpften Selensignal wird für sämtliche Substrate, unabhängig von Stöchiometrie und Orientierung beobachtet. Dieses Verhalten legt nahe, dass im initiellen Wachstum Zink mit an der Oberfläche vorhandenem Selen reagiert und eine dünne ZnSe-Schicht bildet. Diese Annahme wird besonders von der Analyse des Zink-Auger-Parameters unterstützt (Abb. 6.10c). Dieser liegt zu Anfang bei Werten um $\alpha_{Zn} = 2011.8$ eV und entspricht damit den Literaturwerten und eigenen Ergebnissen für ZnSe. Die ZnO-Schicht am Ende des Wachstums weist ein α_{Zn} von 2010.1 eV, was wiederum den Literaturwerten entspricht [155]. Dies kann als eine tiefgreifende Veränderung der chemischen Bindungsverhältnisse der Zinkatome im Verlauf der Grenzflächenbildung aufgefasst werden.

Aus der Abdämpfung des In3d-Niveaus im letzten Wachstumsschritt ohne Sauerstoffsignal kann die Dicke der ZnSe-Schicht abgeschätzt werden. Diese liegt für die verschiedenen Proben im Bereich von 1.0 - 1.5 nm und ist damit deutlich dicker als eine Monolage. Die ermittelte Schichtdicke liegt gleichsam im Bereich der ZnS-Schicht (0.8 nm), die für das initiale Wachstum auf CuInS₂ gefunden wurde [69].

Eine weitere Erklärung für die Beobachtungen ist eine Eindiffusion des Zink in das Substrat. Zink verhält sich in CuInSe₂ als Donator und bewirkt demzufolge eine n-Dotierung [26]. Möglich ist auch die Bildung einer ZnIn₂Se₄-Phase an der Oberfläche. Dieser Vorschlag ist auch hinsichtlich der Kupferdiffusion und -verarmung, die in Kap. 6.3.6 betrachtet wird interessant. Für diese Verbindung wurde ein ähnlicher Auger-Parameter wie ZnSe gemessen, jedoch erklärt dieses Modell nicht die Dämpfung des Indiumsignals vor dem Sauerstoff-Wachstum.

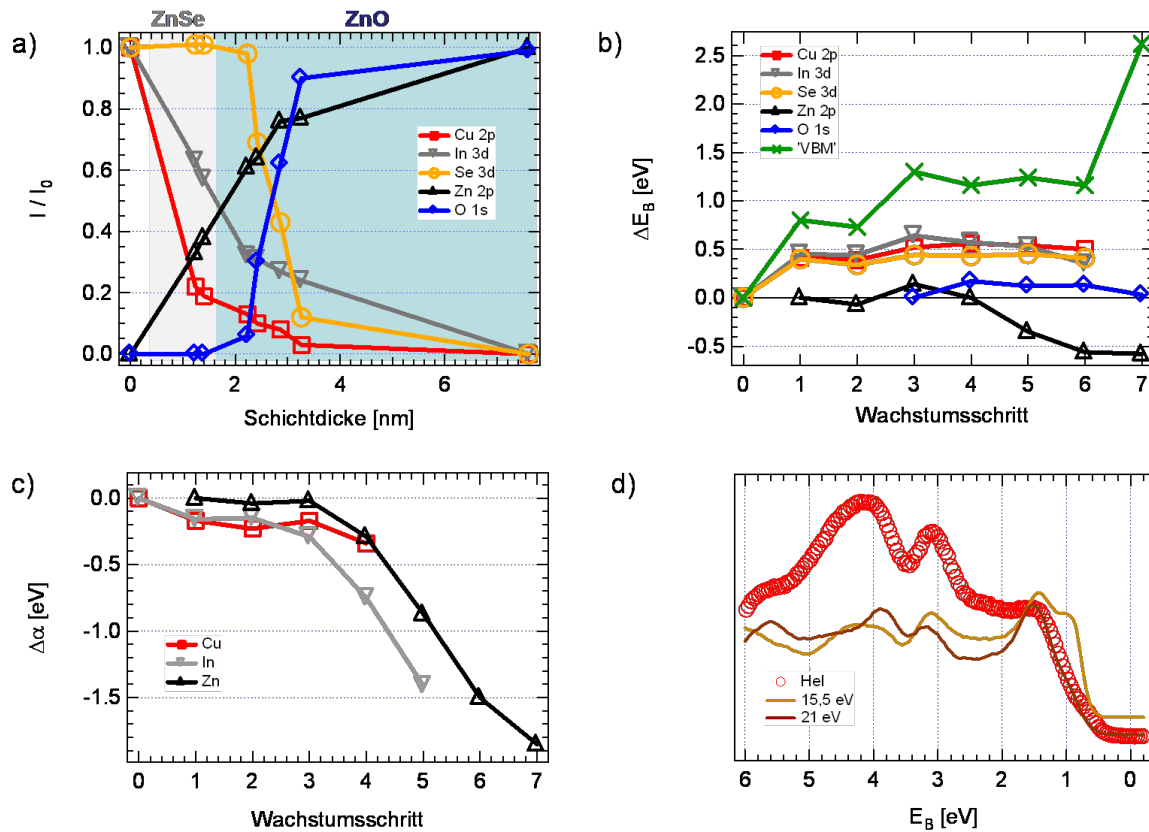


Abb. 6.10: a) Dämpfung der XP-Linien Cu2p_{3/2}, In3d_{5/2}, Se3d, Zn2p_{3/2} und O1s relativ zum Anfangs- bzw. Endwert (Zink, Sauerstoff) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. b) Änderung der Bindungsenergie der Photoemissionslinien im Verlauf des Bandanpassungsexperiments. c) Änderung der Auger-Parameter während der Bandanpassung. d) Korrektur der Position des Fermi-Niveaus mit Synchrotrondaten.

Zu 3.: Dieses Verhalten erklärt sich wiederum mit der Kupferverarmung aufgrund der Verschiebung des Fermi-Niveaus und ähnelt der Kupferdiffusion beim Aufwachsen von CdS auf Chalkopyritabsorber [22]. Das Kupferverarmung ist unter anderem abhängig vom Cu/In-Verhältnis an der CuInSe₂-Oberfläche und wird in Kap. 6.3.6 näher untersucht.

Zum Ende des Kapitels wird hingegen der Einfluss der Substrattemperatur beim initiellen Wachstum betrachtet. Für Substrattemperaturen oberhalb von 400°C konnte kein ZnO-Wachstum auf den epitaktischen CuInSe₂-Proben festgestellt werden. Allerdings ist bereits ein deutliches Zink-Signal messbar, es findet also eine Reaktion des DEZ mit CuInSe₂ statt. Ein messbares Sauerstoffsignal erhält man erst für Temperaturen von 350°C und

darunter, das ZnO-Wachstum setzt also erst bei dieser Temperatur ein. Die Schlussfolgerung ist, dass die Wachstumsgeschwindigkeit während des *initiiellen ZnO-Wachstums* für hohe Substrattemperaturen unterhalb der Desorptionsgeschwindigkeit liegt, weshalb das Wachstum nicht gestartet wird. Durch Absenken der Temperatur erhöht sich die Wachstumsgeschwindigkeit deutlich. Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate ist für das initiale Wachstum, während dessen die Rate deutlich von Substrat beeinflusst ist, und für das ZnO-Volumenwachstum unterschiedlich. So ist es auch zu erklären, dass für das MOMBE-Wachstum dicker ZnO-Schichten auf gitterangepassten Substraten deutliche höhere Temperaturen von 450°C verwendet werden konnten [150].

6.3.3 Wachstum auf der (112)- und (001)-Oberfläche

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit dem Wachstumsmodus des ZnO auf CuInSe₂ und der Ordnung der Oberfläche der abgeschiedenen Schicht, die sich anhand der LEED-Daten für die einzelnen Präparationsschritte abgeleitet werden können. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die im vorigen Abschnitt gefundene Bildung einer ZnSe-Schicht bzw. die Dotierung des CuInSe₂ mit Zn-Atomen während des initiellen Wachstums diskutiert.

CuInSe₂(112)-Substrat

Um die Frage nach der Oberflächenrekonstruktion während des ZnO-Wachstum zu beantworten, werden je eine nah-stöchiometrische kupferreiche und eine nah-stöchiometrische indiumreiche Probe mit Cu_{In} - bzw. $2V_{Cu}$ -stabilisierter $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion sowie eine Probe mit der Stöchiometrie der Defektverbindung betrachtet. Die LEED-Aufnahmen in Abb. 6.11 für jede der Proben zeigen die unbedampfte Substratoberfläche, die ZnSe-Schicht der Oberfläche ohne Sauerstoff, die nicht vollständig geschlossene ZnO-Schicht und schließlich die geschlossene ZnO-Schicht. Für die beiden nah-stöchiometrischen Proben verschwindet die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion des Substrats, die hexagonal angeordneten Spots bleiben jedoch scharf vor einem niedrigen Hintergrund von Sekundärelektronen sichtbar. Das LEED-Bild der Defektverbindung bleibt durch die Zink-Abscheidung praktisch unverändert.

Es bieten sich zwei Erklärungen für das Verschwinden der Chalkopyritordnung an der Oberfläche durch das Aufbringen von Zink an. Geht man von der Bildung einer epitaktischen ZnSe-Schicht aus, folgt daraus auch Änderung der Oberflächenordnung. Das LEED-Bild weist zwar keine Rekonstruktion der ZnSe(111)-Oberfläche auf, was aber mit der unzu-

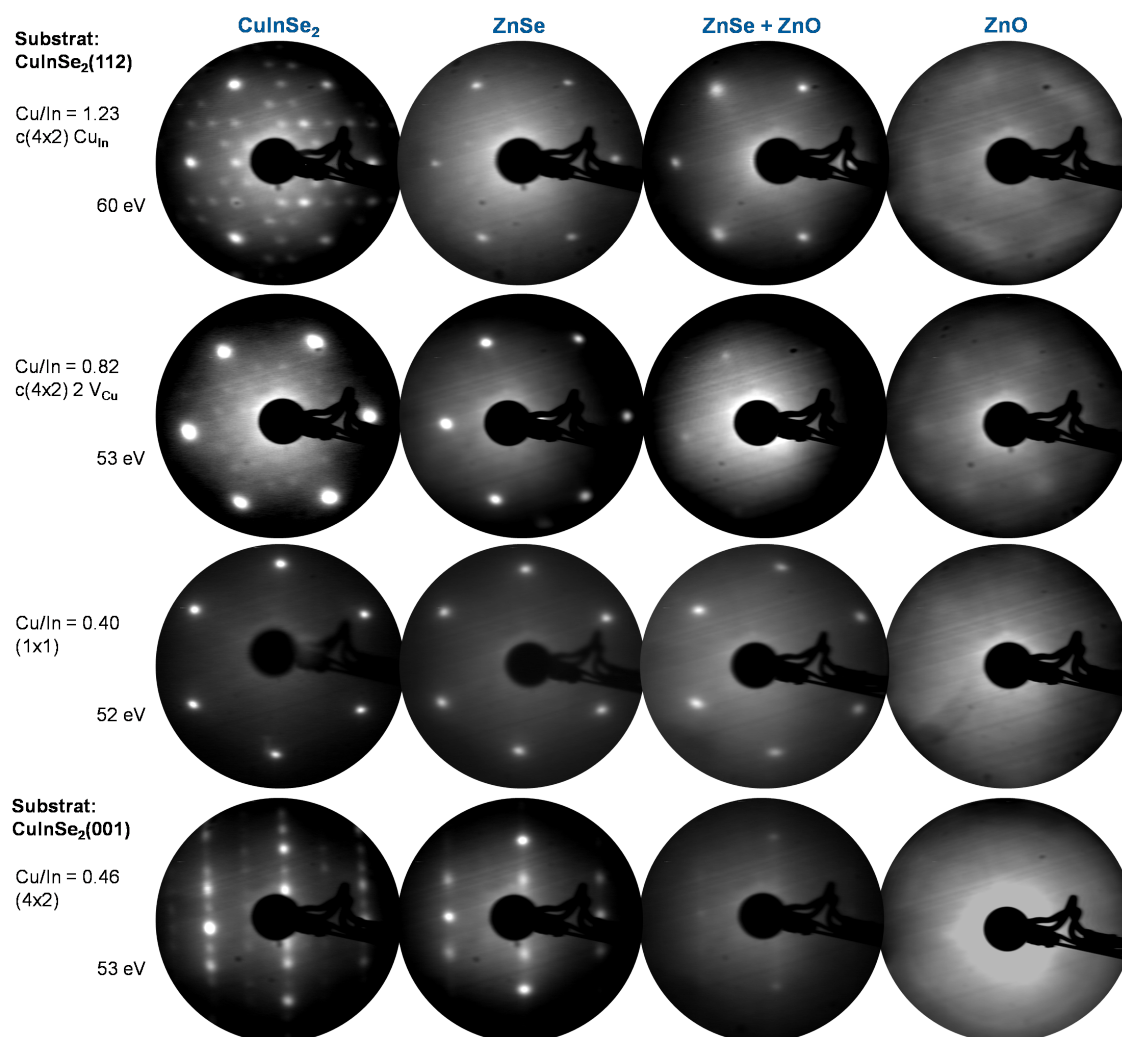


Abb. 6.11: LEED-Daten für unterschiedliche Stadien des MOMBE-ZnO-Wachstums auf CuInSe₂. Für die CuInSe₂(112)-Oberfläche wurden unterschiedliche Stöchiometrien präpariert, die jeweils eigene LEED-Bilder zeigen. Nach Abscheiden der ZnSe-Schicht ergibt sich einheitlich die (1×1) -Rekonstruktion. Für die CuInSe₂(001)-Oberfläche liegt nach Bildung des ZnSe eine (2×1) -Rekonstruktion vor.

reichenden Ordnung in der dünnen ZnSe-Schicht erklärt werden kann. Für ZnSe(111) auf InSe- und GaSe-Substraten wurde ebenfalls keine Überstruktur beobachtet [140]. Eine weitere Erklärung für das Verschwinden der Chalkopyritordnung ist die Kupferdiffusion in das Substrat, die eine kupferarme Oberfläche zurücklässt. Die Oberfläche der Defektverbindung weist wie in Kap. 4.5 gezeigt keine Chalkopyrit-Ordnung auf. Somit könnte bereits eine Dotierung mit Zink d.h. keine voll ausgebildete ZnSe-Schicht, die eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zur Folge hat, das LEED-Bild erklären. Für die Frage der Kupferverar-

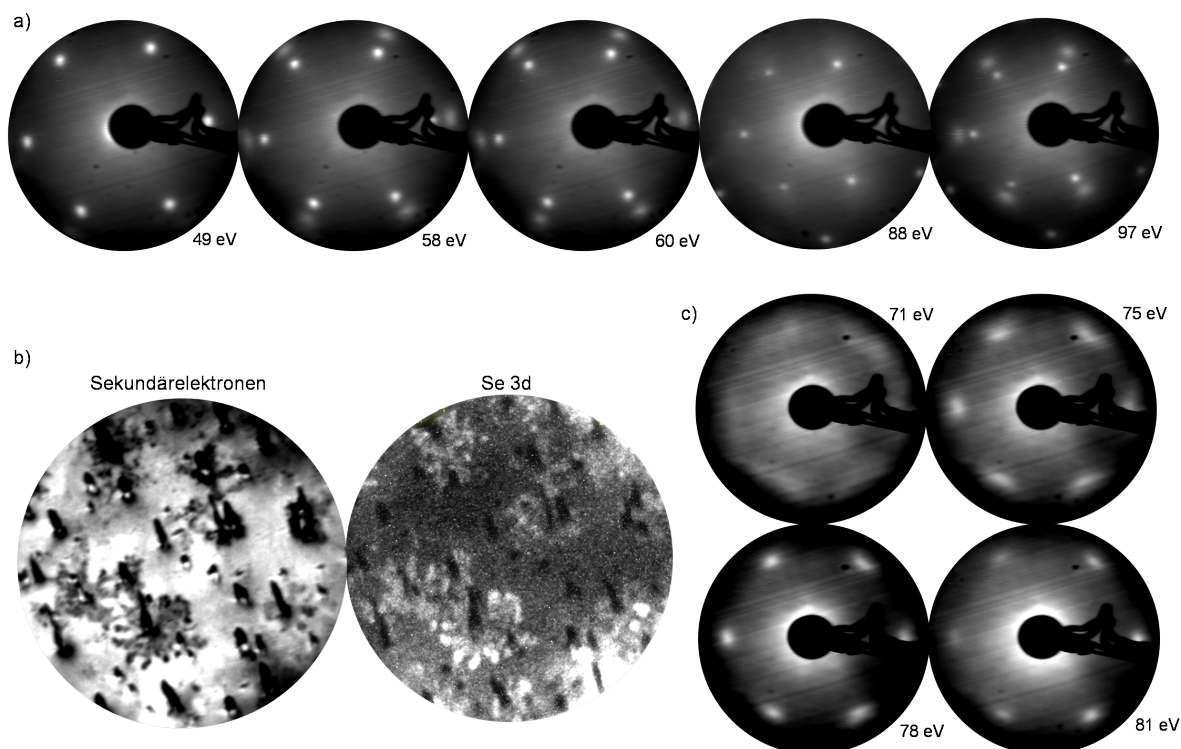


Abb. 6.12: a) LEED-Daten für eine dünne ZnO-Schicht auf CuInSe₂(112)/ZnSe. Die äußeren Reflexe des ZnO sind nur für bestimmten kinetische Energien sichtbar. b) PEEM der Sekundärelektronenkante ($h\nu = 400$ eV) und energiegefiltertes X-PEEM der Se3d-Emission einer CuInSe₂-Schicht mit geringer ZnO-Bedeckung. c) LEED-Daten für eine dicke ZnO-Schicht auf CuInSe₂(112). Die Reflexe sind stark verbreitert, unscharf und erscheinen nur für bestimmte Energien vor einem hohen diffusen Untergrund.

mung wird wiederum auf Kap. 6.3.6 verwiesen.

Mit einsetzendem ZnO-Wachstum erhöht sich die Intensität der Sekundärelektronen bei gleichzeitiger Abschwächung der Zinkblende-Reflexe. Es gibt eine kritische ZnO-Bedeckung für die überraschenderweise, trotz des hohen Gitterfehlers, zusätzlich zum Zinkblende-muster die hexagonalen Spots der ZnO(0001)-Oberfläche schwach sichtbar werden (Abb. 6.12a). Dies tritt auf, wenn der Sauerstoff etwa 1/3 bis 1/2 seiner maximalen Intensität erreicht hat. Entsprechend der geringeren Gitterkonstante des ZnO(0001) verglichen mit CuInSe₂(112) bzw. ZnSe(111) ist die Periodizität des ZnO im reziproken Raum vergrößert und die Reflexe liegen außerhalb derer des Substrats. Vergleicht man die Gitterkonstanten der hexagonalen Oberflächeneinheitenzellen von ZnO(0001) mit 3.25 Å und CuInSe₂(112) mit 4.09 Å (Sphaleritordnung der Oberfläche) ergibt sich eine Gitterfehlانpassung von

$f = 25.7\%$. Vergleicht man den Abstand der LEED-Spots für Substrat und ZnO von der 0. Ordnung, ergibt sich für das ZnO eine Vergrößerung von $(25 \pm 2)\%$. Folglich wächst ZnO zwar nicht epitaktisch sondern mit seiner eigenen Gitterkonstanten, aber dennoch geordnet und am Substrat ausgerichtet auf, man spricht von Xenotaxie [156]. Es ergeben sich die Epitaxierelationen

$$\begin{aligned} \text{ZnO } \{0001\} \parallel \text{CuInSe}_2 \{112\} \text{ und} \\ \text{ZnO } \{11\bar{2}0\} \parallel \text{CuInSe}_2 \{1\bar{1}0\}. \end{aligned}$$

Die geschlossene ZnO-Schicht zeigt für bestimmte Elektronenenergien sehr breite und unscharfe Reflexe mit hohem Untergrund (Abb. 6.12b), die Ordnung der Schicht ist also schwach und kurzreichweitig. Sie belegen jedoch dass sich eine schwache Ordnung vom Substrat auf die dicke ZnO-Schicht übertragen hat.

Die Untersuchung mit Photoelektronenmikroskopie zeigt dass ZnO zunächst inselartig aufwächst. Die elementspezifische Analyse ergibt eine erhöhte Selen-Konzentration in den Bereichen um die Nadeln des Substrats. Daraus folgt dass sich ZnO zunächst in den Bereichen zwischen den Nadeln anlagert. Weitere Informationen zur lateralen Verteilung der beteiligten Elemente an der Oberfläche einer geschlossenen ZnO-Schicht sowie zu den Eigenschaften der Nadeln finden sich in Kap. 6.3.7.

CuInSe₂(001)-Substrat

Die nah-stöchiometrische und Indium-reiche CuInSe₂(001)-Oberfläche weist eine gegenüber Variationen des Cu/In stabile (4×2) -Rekonstruktion der Zinkblendestruktur auf. Das initiale ZnSe-Wachstum bewirkt wiederum eine Verkleinerung der Oberflächen-Einheitszelle und man erhält eine (2×1) -Rekonstruktion der quadratischen Zinkblendestruktur. Der Unterschied zur (112)-Oberfläche besteht nun darin, dass diese Rekonstruktion nicht der kupferarmen CuInSe₂(001)-Oberfläche zuzuordnen ist, sondern allein durch die ZnSe-Schicht erzeugt werden kann. In der Literatur wird die (2×1) -Rekonstruktion für Selen-terminierte ZnSe(100)-Oberfläche als stabil angesehen [115, 112], für die Zink-terminierte Oberfläche ist die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion stabil. Trotz der Tatsache, dass Zink nachträglich aufgebracht wird, spricht das LEED-Bild also für eine Selen-terminierte Oberfläche.

Mit beginnendem ZnO-Wachstum nimmt der Sekundärelektronenuntergrund zu und die Reflexe verschwinden. Im Gegensatz zu (112)-Oberfläche konnten hier *keine* Reflexe die von der ZnO-Schicht herrühren beobachtet werden. Die LEED-Daten legen also ein völlig ungeordnetes Wachstum der ZnO-Schicht nahe. SEM-Daten zeigen eine streifenartige

Struktur der Oberfläche, die größtenteils eine einheitliche Orientierung aufweisen. Es wird vermutet, dass diese Richtung durch die Terrassen induziert wird, welche auch die einheitliche Orientierung der (4×2)- bzw. (2×1)-Rekonstruktion bewirken.

6.3.4 Orientierungsabhängigkeit der Bandanpassung

Die Verwendung einkristalliner Substrate bietet die Möglichkeit die Bandanpassung in Abhängigkeit von der Orientierung der Oberfläche zu untersuchen. Diese Fragestellung ist nicht nur von grundsätzlichem Interesse sondern auch relevant für die Anwendung: die polykristallinen CIGS-Absorber der Solarzellen besitzen Körner, deren Oberflächen unterschiedliche Orientierungen aufweisen, was wiederum in einer Variation der Austrittsarbeit resultiert [157]. Eine orientierungsabhängige Bandanpassung würde dann je nach Oberfläche der Körner zu unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften führen. Daher wird im Folgenden die Bandanpassung zwischen ZnO und der (112)- sowie der (001)-Oberfläche des CuInSe₂-Substrates untersucht. Die Daten der Bandanpassung für die (001)-Oberfläche können Abb. A.5 entnommen werden.

Um die Bandanpassung aus den Daten zu bestimmen wurde das Modell der *intrinsischen* ZnSe-Pufferschicht zwischen CuInSe₂ und ZnO verwendet. Diese Annahme verkompliziert die Auswertung gegenüber der Betrachtung der reinen CuInSe₂/ZnO-Grenzfläche, bietet jedoch die Möglichkeit die Bandanpassung zwischen CuInSe₂ und der MOMBE-gewachsenen ZnSe-Schicht zu untersuchen. Dabei stößt man auf folgendes Problem: Da zu keinem Zeitpunkt eine dicke ZnSe-Schicht vorliegt, ist die vordere Valenzbandkante des ZnSe in den UP-Spektren immer von Beiträgen des CuInSe₂-Substrats überlagert und eine Auswertung von E_{VBM}^{ZnSe} mit linearer Extrapolation der vorderen Valenzbandkante nicht möglich. Um diesen Wert zu erhalten wurde der Abstand zwischen Zn3d und VBM einer dicken ZnSe-Schicht ($E_{Zn3d}^{ZnSe} - E_{VBM}^{ZnSe} = 9.2$ eV, vgl. Kap. 6.2) von der Bindungsenergie des Zn3d der MOMBE-gewachsenen ZnSe-Schicht subtrahiert. Das VBM der CuInSe₂-Schicht wurde mittels der in Kap. 6.1.1 beschriebenen Methode bestimmt.

Die Valenzbanddiskontinuität der CuInSe₂/ZnSe-Grenzfläche berechnet sich wie folgt:

$$\Delta E_{V1} = E_{VBM}^{ZnSe} - E_{VBM}^{CuInSe_2} - eV_b^{CuInSe_2} \quad (6.10)$$

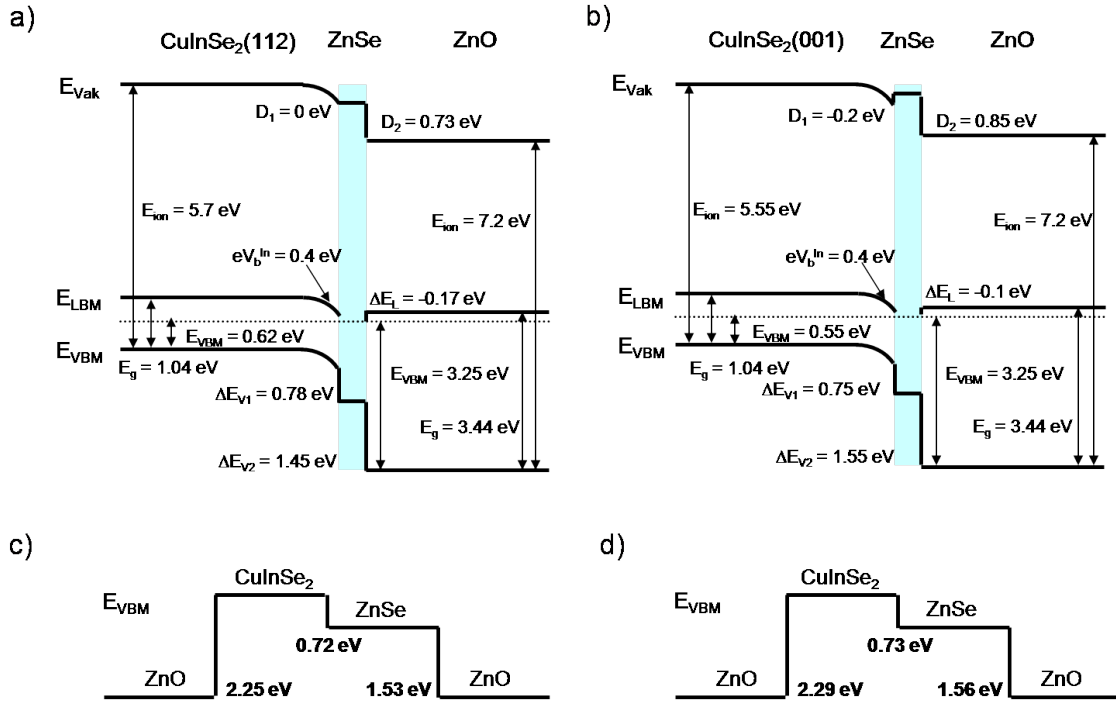


Abb. 6.13: a) Banddiagramm der CuInSe₂(112)/ZnO-Grenzfläche, unter Verwendung des Modells der ZnSe-Zwischenschicht für das MOMBE-Wachstum. Die gemessenen Valenzbanddiskontinuitäten ΔE_V zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. b) Banddiagramm für CuInSe₂(001)-Substrat. c) Berechnete Valenzbanddiskontinuitäten nach Wei *et al.* [13, 143] d) Berechnete Valenzbanddiskontinuitäten von Mönch [42].

Eine Bandverbiegung in der dünnen ZnSe-Schicht wird vernachlässigt. Im Substrat beträgt die Bandverbiegung jeweils (0.4 ± 0.1) eV, in Übereinstimmung mit der Position des Fermi-Niveaus in der Mitte der Bandlücke. Für die (112)-Oberfläche erhält man

$$\Delta E_{V1} = 1.8 \text{ eV} - 0.62 \text{ eV} - 0.4 \text{ eV} = (0.78 \pm 0.15) \text{ eV}. \quad (6.11)$$

Die selbe Analyse für das (001)-Substrat ergibt

$$\Delta E_{V1} = 1.7 \text{ eV} - 0.55 \text{ eV} - 0.4 \text{ eV} = (0.75 \pm 0.15) \text{ eV}. \quad (6.12)$$

Im Rahmen der Messungenauigkeit weisen die unterschiedlichen Orientierungen keine Abweichung hinsichtlich der Valenzbanddiskontinuität auf. Ein Vergleich mit dem Resultat des vorigen Kapitels ($\Delta E_{V1} = 0.72$ eV) und der Literatur ($\Delta E_{V1} = 0.7$ eV, [145]) ergibt eine gute Übereinstimmung, selbiges gilt für die theoretischen Ergebnisse.

Das VBM der dicken ZnO-Schicht kann direkt abgelesen werden, eine Bandverbiegung in ZnO ist nicht messbar. Die Verschiebung der Zn2p_{3/2}-Linie während des Wachstums (s. Abb. 6.10b) entspricht einer chemischen Verschiebung beim Übergang von ZnSe zu ZnO. Im folgenden sind die gesamten Diskontinuitäten zwischen CuInSe₂ und ZnO angegeben, die daraus folgenden Werte für die ZnSe/ZnO-Grenzfläche ΔE_{V2} können den Banddiagrammen in Abb. 6.13 entnommen werden:

$$\Delta E_V = 3.25 \text{ eV} - 0.62 \text{ eV} - 0.4 \text{ eV} - 0 \text{ eV} = (2.23 \pm 0.15) \text{ eV} \quad (6.13)$$

$$\Delta E_V = 3.25 \text{ eV} - 0.55 \text{ eV} - 0.4 \text{ eV} - 0 \text{ eV} = (2.30 \pm 0.15) \text{ eV} \quad (6.14)$$

Auch hier ist keine signifikante Änderung der Bandanpassung mit der Substratorientierung zu erkennen. Die Übereinstimmung mit berechneten Valenzbanddiskontinuitäten, die Werte von $\Delta E_V = 2.25 \text{ eV}$ [158] und $\Delta E_V = 2.29 \text{ eV}$ [42] erhalten, ist auch für die CuInSe₂/ZnO-Grenzfläche sehr gut. Dies gilt auch für eine Photoemissionsstudie der Bandanpassung zwischen polykristallinem CuInSe₂ und mit ALD abgeschiedenem ZnO: Hier betrug die Valenzbanddiskontinuität $\Delta E_V = 2.2 \text{ eV}$.

In Übereinstimmung mit dem in Kap. 6.2 betrachteten CuInSe₂/ZnSe-Übergang ist der Grenzflächendipol zwischen Absorber und Pufferschicht für beide Oberflächen sehr gering, ein signifikanter Dipol ist hingegen jeweils an der ZnSe/ZnO Grenzfläche lokalisiert. Mit der aus den vorangegangenen Kapiteln bekannten Methode erhält man $eD_2 = 0.73 \text{ eV}$ für die ZnSe/ZnO-Grenzfläche auf dem CuInSe₂(112)-Substrat und $eD_2 = 0.85 \text{ eV}$ für die (001)-Orientierung. Dieser relativ große Dipol erklärt sich einerseits damit, dass die Anionenebenen nun durch Sauerstoff an Stelle von Selen gebildet werden, der eine deutlich größere Elektronegativität aufweist. Aber auch das nicht-epitaktische Wachstum und der Übergang von Chalkopyrit- zum Wurtzitgitter des ZnO deuten auf einen Dipol an der Grenzfläche hin. Der Betrag ist in der selben Größenordnung wie für die ZnS/ZnO-Grenzfläche (0.89 eV [69]).

Bei genauer Analyse, insbesondere der Valenzbandmaxima der epitaktischen Schichten, lassen sich keine eindeutigen Unterschiede in der Bandanpassung für die beiden Oberflächenorientierungen erkennen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Bandanpassung für polykristalline Absorber nicht von der jeweiligen Orientierung der Körner abhängt. Lediglich eine geringe Änderung im Oberflächendipol lässt sich erkennen. Dieser hängt jedoch

sehr stark von den exakten Präparationsbedingungen und Oberflächeneigenschaften ab, und ist folglich hohen Schwankungen unterworfen.

Um die Eignung des MOMBE-ZnO als Pufferschicht zu bewerten muss die Leitungsbanddiskontinuität betrachtet werden, die wiederum nur indirekt mit der Bandlücke des Volumenmaterials berechnet werden kann. Aufgrund von Diffusion und Durchmischung können die Bandlücken im Bereich der Grenzfläche von den Volumenbandlücken abweichen [38], der dominierende Diffusionsprozess, nämlich die Kupferverarmung des Absorbers, hat jedoch nur einen geringen Effekt auf die Leitungsbandanpassung (s. Kap. 6.1.2, 6.3.6). Mit den Volumenbandlücken $E_g^{CuInSe_2} = 1.04$ eV und $E_g^{ZnO} = 3.44$ eV ist die Diskontinuität zwischen CuInSe₂ und ZnO wie folgt gegeben:

$$\Delta E_L = E_g^{CuInSe_2} - E_g^{ZnO} + \Delta E_V \quad (6.15)$$

Für das (112)-Substrat beträgt $\Delta E_L = -0.17$ eV und für die (001)-Orientierung ist $\Delta E_V = -0.10$ eV, man erhält also jeweils einen kleinen Spike im Leitungsband. Dieser unterdrückt die Rekombination an Grenzfläche und ist grundsätzlich vorteilhaft für die Wirkungsgrad [37]. Ausschließlich vom Standpunkt der Bandanpassung betrachtet ist MOMBE-ZnO also eine geeignete Pufferschicht in Solarzellen mit CuInSe₂-Absorber.

Aus den in Kap. 2.3.1 genannten Gründen werden die besten Wirkungsgrade jedoch mit Gallium-haltigem Absorbermaterial erzielt. Betrachtet man das Banddiagramm, so hat das Hinzufügen von Gallium vor allem den Effekt, die Bandlücke durch Verschieben des Leitungsbandminimums (LBM) zum Vakuumniveau zu vergrößern [159, 160]. Damit reduziert sich Größe des *spike* und man erhält ab einem bestimmten Galliumgehalt einen *cliff* im Leitungsband für die Grenzfläche mit ZnO. Für Cu(In,Ga)Se₂ mit 30 % Gallium wurde für die Grenzfläche mit ZnO ein Cliff von 0.1 eV gemessen [154]. Daher ist es nötig, die Pufferschicht an die Verschiebung des LBM im Absorber anzupassen. Dies kann mit der eingangs des Kapitels erwähnten Zn(O,S) erreicht werden, da hier das Hinzufügen von Schwefel eine Verkleinerung der Valenzbanddiskontinuität und gleichzeitig eine Verschiebung des LBM zum Vakuumniveau bewirkt [148].

6.3.5 Einfluss der Stöchiometrie auf die Bandanpassung

Nachdem im vorangegangenen Kapitel der Effekt der Orientierung auf die Bandanpassung untersucht wurde, wird im folgenden Abschnitt der Einfluss der Stöchiometrie, d.h. des Cu/In-Verhältnisses im Absorber betrachtet. Eine Vorarbeit zu dieser Fragestellung wurde bereits in Kap. 6.1.2 mit der Analyse der CuInSe₂/CuIn₃Se₅-Grenzfläche geleistet. Gemäß der Transitivitätsregel müsste der dort ermittelte Valenzbandoffset $\Delta E_V = 0.28$ eV gerade der Differenz der Diskontinuitäten der CuInSe₂/ZnO und der CuIn₃Se₅/ZnO-Grenzfläche entsprechen. Wie oben diskutiert wurde dies ungewöhnlicherweise nicht für die Grenzfläche des CuInSe₂ mit CdS beobachtet, weshalb hier der Stöchiometrieabhängigkeit des Valenzbandoffsets für die Bandanpassung zu MOMBE-ZnO untersucht werden soll.

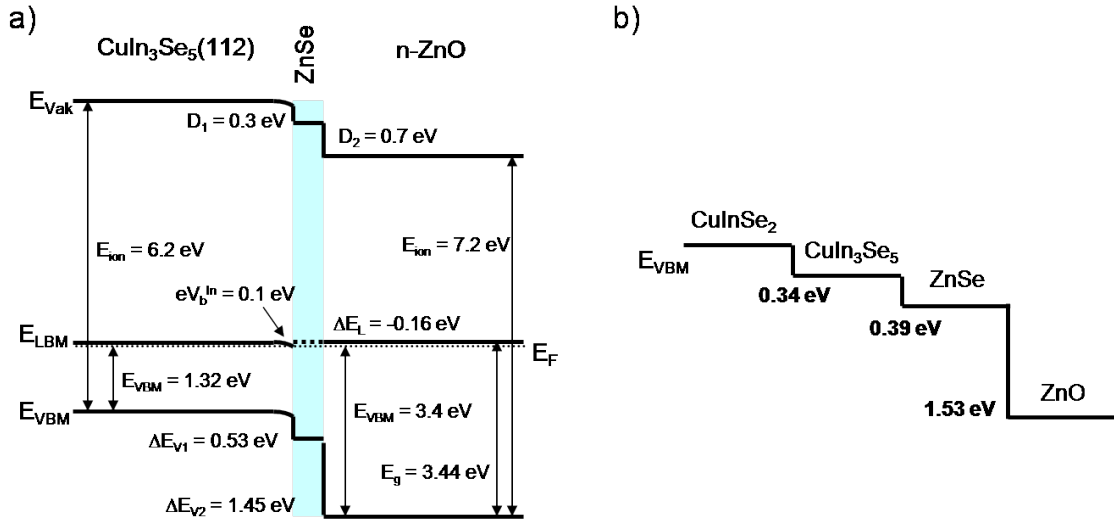


Abb. 6.14: a) Banddiagramm für die Bandanpassung der kupferarmen Oberfläche CuIn₃Se₅ und ZnO unter Berücksichtigung der ZnSe-Schicht. b) Berechnete Valenzbanddiskontinuitäten nach Wei *et al.* [13, 143]. Die Leitungsbandanpassung wurde mit Bandlückenenergien aus der Literatur berechnet.

Als Substrat für die Bandanpassung wurde kupferarmes CuIn₃Se₅(112) (Cu/In = 0.40) verwendet, die Bestimmung der VBM von Substrat und ZnSe-Schicht erfolgte nach den in den vorangegangenen Kapiteln geschilderten Methoden. Die Messdaten sind in Abb. A.6 gezeigt. Damit ergibt sich das in Abb. 6.14 dargestellte Banddiagramm. Wesentlicher Unterschied gegenüber dem stöchiometrischen Absorber ist die reduzierte Diskontinuität des Valenzbandes an der Absorber/ZnSe-Grenzfläche von (0.53 ± 0.15) eV verglichen mit $\Delta E_{V1} = (0.78 \pm 0.15)$ eV für CuInSe₂(112). Die Differenz dieser beiden Werte entspricht

dem experimentellen Valenzbandoffset zwischen CuInSe_2 und CuIn_3Se_5 unter Annahme der Transitivitätsregel und beträgt (0.25 ± 0.2) eV. Dieser Wert liegt nahe an dem unabhängig davon bestimmten Ergebnis aus Kap. 6.1.2 von (0.28 ± 0.1) eV und beide lassen sich im Rahmen der Messungenauigkeit mit dem berechneten Ergebnis von 0.34 eV [13] vereinbaren bzw. durch leichte Abweichungen der Epischichten von der idealen Stöchiometrie erklären.

Der Valenzbandoffset zwischen ZnSe und ZnO bleibt konstant bei $\Delta E_{V_2} = (1.45 \pm 0.15)$ eV, wiederum in Übereinstimmung mit der berechneten Bandanpassung ($\Delta E_{V_2} = 1.56$ eV [42]). Der gesamte VBO für $\text{CuIn}_3\text{Se}_5/\text{ZnO}$ beträgt (1.98 ± 0.15) eV. Setzt man die Bandlücken aus der Literatur in Gl. 6.15 ein erhält man den für den elektronischen Transport interessanteren Leitungsbandoffset $\Delta E_L = 1.3 \text{ eV} - 3.44 \text{ eV} + 1.98 \text{ eV} = -(0.16 \pm 0.2)$ eV. Dieser entspricht dem Ergebnis für den Absorber ($\Delta E_L = -0.17$ eV) und unterstützt das Resultat aus Kap. 6.1.2, wonach die Kupferverarmung geringen Einfluss auf den LBO besitzt.

An dieser Stelle soll noch einmal auf den stöchiometrieabhängigen Valenzbandoffset zwischen Chalkopyrit und CdS eingegangen werden [22, 23]. Für polykristallines Cu(In,Ga)Se_2 beträgt $\Delta E_V = 1.0$ eV und für die kupferarmes $\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5$ $\Delta E_V = 0.88$ eV. Die Differenz, also der VBO für $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5$, fällt mit 0.12 eV deutlich geringer aus als die hier vorgestellten Ergebnisse (0.28 und 0.25 eV) und die Bandstrukturechnung (0.34 eV). Die vorgeschlagene Erklärung für die geringe Differenz ist das Versagen der Transitivitätsregel aufgrund von Grenzflächenreaktionen, vor allem der Kupferverarmung im Chalkopyrit. Auch wenn die Kupferverarmung des Absorbers durch Aufbringen des CdS nachgewiesen wurde, ist jedoch nicht klar inwiefern sie die Bandanpassung beeinflusst. Daher soll hier ein alternativer Erklärungsversuch unternommen werden. Die in [136] gegebenen Abstände zwischen den Se3d-Rumpfniveaus und dem VBM sind für Cu(In,Ga)Se_2 und $\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5$ praktisch identisch $E_{VBM}^{\text{Se}3d} = 53.55$ eV. Wegen der größeren p-d-Abstoßung in stöchiometrischem Material erwartet man hier jedoch einen höheren Wert für $E_{VBM}^{\text{Se}3d}$ als in der Defektverbindung, und zwar im Bereich der VBO zwischen CuInSe_2 und CuIn_3Se_5 , also etwa um 0.34 eV. Genau dies wurde für epitaktisches CuInSe_2 mit (53.9 ± 0.1) eV und der Defektverbindung (53.6 ± 0.1) eV, jeweils unter Berücksichtigung der Photonenenergie bei der Bestimmung des VBM, beobachtet. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die in [136] gemessene Position des VBM nicht der Tatsächlichen entsprach, weshalb der VBO mit CdS zu niedrig bestimmt wurde.

Die hier gefundenen Ergebnisse zeigen, dass man von einem definierten Substrat ausgehend Valenzbanddiskontinuitäten exakt und in guter Übereinstimmung mit der Theorie bestimmen kann. Eine Modifikation der Zusammensetzung des Substrats im Bereich der Grenzfläche durch Aufbringen des Deposits ändert aber auch die lokalen elektronischen Eigenschaften. Diese Änderung wird mit der hier verwendeten Methode allerdings nicht erfasst. Daher ist es interessant die Diffusionsprozesse während der Grenzflächenbildung näher zu untersuchen.

6.3.6 Kupferverarmung in Folge der Grenzflächenausbildung

Die beobachtete Kupferverarmung des CuInSe₂ beim Aufbringen von Na oder CdS [46, 110] kann mit dem Prinzip der von der Position des Fermi-Niveau abhängigen Defektbildungsenergien erklärt werden (s. Kap. 2.2). Beim Aufwachsen von ZnO verschiebt sich ebenfalls das Fermi-Niveau in der Bandlücke, weshalb auch hier eine Kupferverarmung vermutet wird.

In der bisherigen Analyse wurde nur die oberflächliche Reaktion des in der MOMBE bereitgestellten Diethylzinks mit Selen des Absorbers berücksichtigt. Nicht berücksichtigt wurde jedoch das Verhalten der anderen beteiligten Elemente. Da ZnO erst allmählich nach Ausbildung der ZnSe-Schicht wächst und anfänglich keine Reaktion des Sauerstoffs stattfindet, wird eine Diffusion des Sauerstoffs in den Absorber vernachlässigt. In den folgenden beiden Kapiteln werden daher die Reaktionen der Kationen des Absorbers genauer betrachtet.

Tatsächlich finden sich verschiedene Anzeichen für eine grenzflächeninduzierte Kupferverarmung der Oberfläche. Zunächst sei hier das bereits diskutierte (Kap. 6.3.3) abrupte Verschwinden der Chalkopyrit-Rekonstruktion in LEED-Daten genannt, das tatsächlich von einer Kupferverarmung herrühren kann. Direkten Zugang zur Oberflächenstöchiometrie erhält man mittels Analyse der XPS-Intensitäten.

Wie schon in Kap. 6.3.2 erwähnt wird die Kupferemission durch Aufwachsen der ZnSe-Schicht im Vergleich zum Indiumsignal übermäßig stark abgedämpft. Um eine Quantifizierung der Abdämpfung vorzunehmen, müssen die unterschiedlichen kinetischen Energien der Cu2p- und In3d-Elektronen berücksichtigt werden, die ebenfalls eine ungleichmäßige Abdämpfung des Signals beim Aufwachsen einer geschlossenen Depositschicht bewirken. Unter Verwendung der Lambert-Beer-Gleichung ergibt sich für das Verhältnis der Kupfer

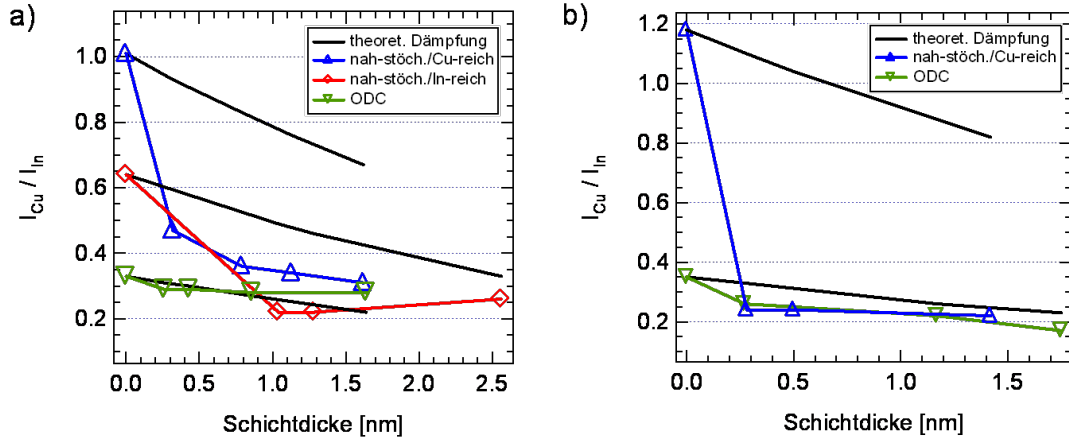


Abb. 6.15: Intensitätsverhältnisse der $\text{Cu}2p_{3/2}$ - zur $\text{In}3d_{5/2}$ -Emission gegenüber der ZnSe/ZnO -Schichtdicke. Die schwarzen Kurven beschreiben die Entwicklung des Cu/In -Verhältnisses bei zunehmender Schichtdicke aufgrund der uneinheitlichen Dämpfung der Photoelektronen mit unterschiedlicher kinetischer Energie. Dieser Effekt tritt bei der Messung mit $\text{MgK}\alpha$ -Strahlung auf. Abweichungen von diesem Verlauf sind auf Diffusionsprozesse zurückzuführen. Die starke Reduktion des tatsächlichen Cu/In -Verhältnisses zu Beginn der Zink-Abscheidung ist auf eine Kupferverarmung der CuInSe_2 -Oberfläche zurückzuführen. a) $\text{CuInSe}_2(112)$ -Substrat. b) $\text{CuInSe}_2(001)$ -Substrat. Beide Orientierungen zeigen das selbe Verhalten.

und Indiumemission:

$$\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{In}}} = \frac{I_{0,\text{Cu}} e^{-d/\lambda_{\text{Cu}}}}{I_{0,\text{In}} e^{-d/\lambda_{\text{In}}}} = \frac{I_{0,\text{Cu}}}{I_{0,\text{In}}} e^{-d \frac{\lambda_{\text{In}} - \lambda_{\text{Cu}}}{\lambda_{\text{In}} \lambda_{\text{Cu}}}} \quad (6.16)$$

Demnach erwartet man bei unterschiedlichen freien Weglängen ein exponentielles Verhältnis der Intensitäten bei zunehmender Schichtdicke d . Für $\text{MgK}\alpha$ -Strahlung erhält man als mittlere freie Weglänge in ZnSe $\lambda_{\text{Cu}} = 1.9 \text{ nm}$ für $\text{Cu}2p$ und $\lambda_{\text{In}} = 3.1 \text{ nm}$ für $\text{In}3d$ -Elektronen (vgl. IMFP in Kap. 4.6). Trägt man diese Funktion gegen die tatsächlich gemessenen $\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{In}}}$ -Verhältnisse auf (Abb. 6.15) ergeben sich für die unterschiedlichen Proben folgende Befunde:

1. Für geringe ZnSe -Bedeckungen nimmt das $\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{In}}}$ -Verhältnis der nah-stöchiometrischen Proben sprunghaft ab. Diese Abnahme ist mit der uneinheitlichen Dämpfung der Signale (schwarze Kurven) nicht zu erklären.
2. Für Substrate mit stark indiumreicher Zusammensetzung (Defektverbindung) folgt $\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{In}}}$ der theoretischen Dämpfungskurve.
3. Durch das Aufbringen des Zinks mittels MOMBE gleichen sich die $\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{In}}}$ -Verhältnisse

der nah-stöchiometrischen Proben denen der Defektverbindung an.

Anhand dieser Beobachtung lässt sich ein Modell für die Grenzflächenbildung ableiten. Die Abscheidung des Zink bewirkt im Fall der nah-stöchiometrischen CuInSe₂-Oberfläche eine Diffusion des Kupfers in den Absorber und die Ausbildung der kupferarmen Defektverbindung an der Grenzfläche. Das Cu/In-Verhältnis der Oberfläche der Defektverbindung bleibt von der Grenzflächenbildung unbeeinflusst. Nichtsdestotrotz findet eine Reaktion des DEZ mit Selen des Absorbers statt.

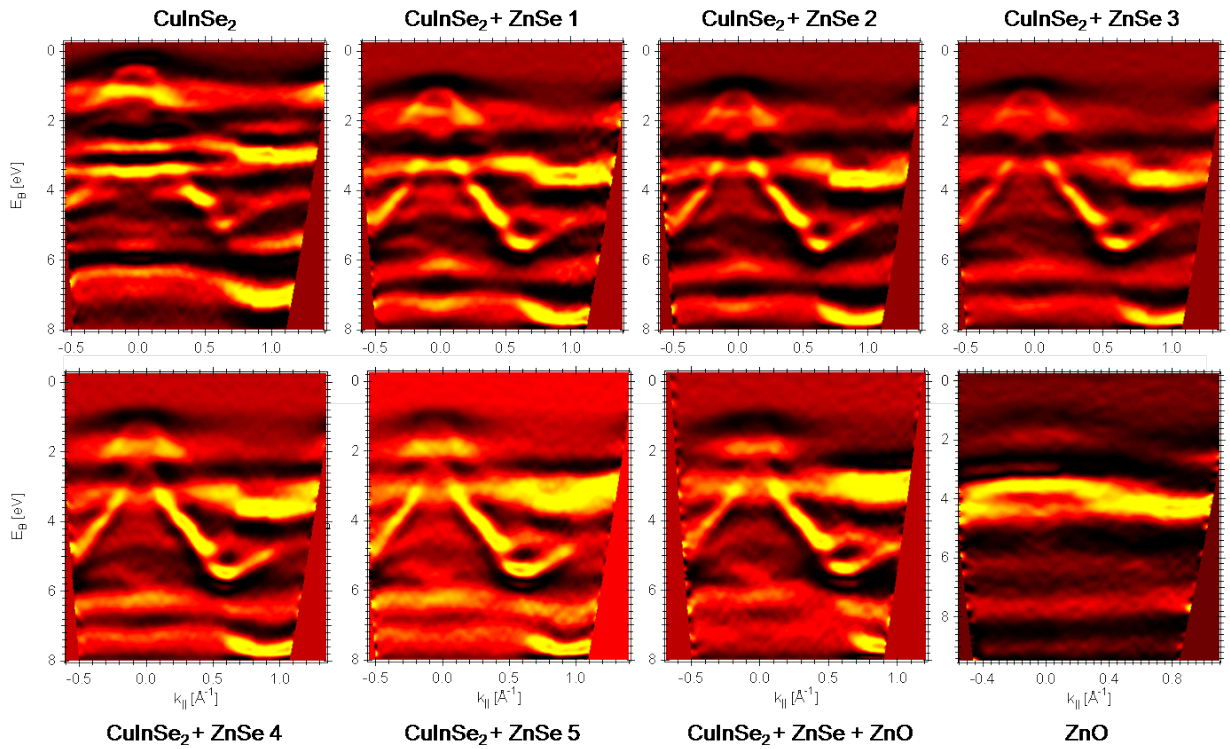


Abb. 6.16: ARPES-Valenzbandsstruktur bei $h\nu = 24$ eV für einzelne Schritte des ZnO-Wachstums auf nah-stöchiometrischem CuInSe₂ (Cu/In = 0.85). Während des Wachstums der ZnSe-Schicht (CuInSe₂+ZnSe 1 - 5) bilden sich stark dispersierende Zustände im Bereich des mittleren Valenzbandes aus.

Die Änderung der Valenzbandstruktur während der Grenzflächenbildung lässt sich mit winkelaufgelöster PES nach jedem Depositionsschritt verfolgen (Abb. 6.16). Die Abscheidung der ZnSe-Schicht bewirkt die Ausbildung stark dispersiver Zustände im Bereich des mittleren Valenzbandes, die im Verlauf des Experiments immer deutlicher hervortreten. Schließlich wächst schwach geordnetes ZnO auf, für das keine Bandstruktur erkennbar ist.

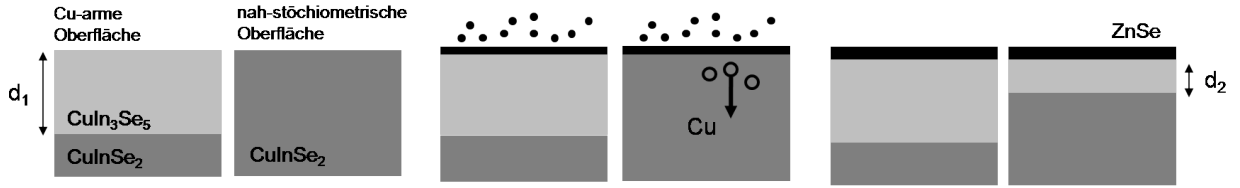


Abb. 6.17: Kupferdiffusion während des initiellen ZnO-Wachstums mit MOMBE auf CuInSe₂. Unabhängig von der Substratstöchiometrie reagiert DEZ mit der Oberfläche unter Bildung der ZnSe-Schicht. Für die kupferarme Oberfläche bleibt das Cu/In-Verhältnis unverändert, es findet also keine Diffusion des Cu statt. Dagegen diffundiert Kupfer von der nah-stöchiometrischen Oberfläche in das Volumen des Substrats, unter Bildung von V_{Cu} .

Auch die Kupferverarmung des ursprünglich stöchiometrischen Substrats wird in den Bandstrukturdaten deutlich. Zu Beginn des Experiments liegt die charakteristische Bandstruktur der CuInSe₂(112)-Oberfläche mit VBM, Zustandslücke und nicht-dispersiven Cu3d-Bändern vor (vgl. Kap. 5.3 und Abb. 5.13). Bereits der erste Aufdampfschritt bewirkt eine massive Umordnung im Bereich des mittleren Valenzbandes: Die vorher intensiven Cu3d-Zustände und die Zustandslücke verschwinden, in ihrer Stelle entsteht ein von $k_{||} = 0$ zu höheren Bindungsenergien dispergierendes Band. Dispersive Zustände in diesem Bereich wurden auch in Bandstrukturmessungen an kupferarmem CuIn₃Se₅(112) beobachtet (vgl. Kap. 5.4), wobei diese, besonders im Bereich um $k_{||} = 0$ weniger deutlich hervortreten. Die Bandstrukturdaten unterstützen also ebenfalls das Modell der Kupferverarmung der stöchiometrischen Oberfläche durch die Dotierung mit Zink bzw. der Bildung der intrinsischen ZnSe-Schicht.

Das Modell der Kupferverarmung in Chalkopyriten wurde von Klein *et al.* entwickelt [110] und beruht auf der Bildung von V_{Cu} durch den in Kap. 2.2 beschriebenen Selbstkompensationsmechanismus. Dieser läuft im Fall der Reaktion des DEZ mit dem CuInSe₂-Substrat bei erhöhten Temperaturen folgendermaßen ab: Die Dotierung mit Zink bzw. die Abscheidung einer n-Leitenden ZnSe-Schicht bewirkt eine Verschiebung des Fermi-Niveaus und eine Vergrößerung des Abstandes zum Valenzband $E_V - E_F$. Dies ist unter anderem an der Bandverbiegung in den nah-stöchiometrischen Proben nach dem ersten Schritt der Zinkabscheidung zu erkennen, die für die Defektverbindung nicht zu beobachten ist oder nur sehr gering ausfällt.

Die Verschiebung des Fermi-Niveaus bewirkt eine Erhöhung der Elektronenkonzentration. Die Bildung der V_{Cu} erfolgt durch Reduktion des gebundenen Cu⁺ zu ungebundenem,

interstitiellem Cu⁰. Diese Cu_i-Defekte diffundieren aufgrund des vorhandenen Konzentrationsgradienten in das Volumen des Materials, zurück bleibt eine Leerstelle V_{Cu} [23]. Die Übergangsenergie Cu⁰/Cu⁺ ist in [14] mit 0.85 eV angegeben. Die maximale Position des Fermi-Niveaus in CuInSe₂, für welche die Bildung des V_{Cu}-Defekts exotherm wird und somit den Selbstkompensationsmechanismus in Gang setzt beträgt $E_F^{max} = E_V + 0.95 \text{ eV}$ [25]. Die Abstände $E_V - E_F$, also die Positionen des VBM in den Photoemissionsspektren nach Aufbringen des ZnSe, ergeben sich aus dem VBM des Substrats und der Bandverbiegung: $E_V - E_F = E_{VBM}^{CuInSe_2} + eV_b$. In den hier vorgestellten Experimenten für stöchiometrische CuInSe₂-Substrate betragen die Werte 1.02 eV, 0.95 eV und 0.93 eV, in Übereinstimmung mit dem theoretischen Ergebnis und dem von Klein *et al.* mit 0.85 eV.

Ohne das komplexe Thema der Grenzflächenbildung und Diffusion in Chalkopyriten abschließend klären zu können hier noch einige Anmerkungen:

1. Der Abstand $E_V - E_F$ in der Defektverbindung liegt deutlich oberhalb der 0.95 eV. Dies ist verständlich, da man es hier um eine vollständig andere Verbindung handelt. Die Rechnungen betrachten die V_{Cu}-Bildung in einer CuInSe₂-Matrix, die Eigenschaften des CuIn₃Se₅ weichen jedoch davon, wie auch im Verlauf der Arbeit gezeigt wurde, deutlich davon ab. Die möglichen Positionen des Fermi-Niveaus der kupferarmen Oberfläche ergeben sich aus einer neuen Selbstkompensationsbedingung für die (oberflächlich vorhandene) Defektverbindung, wobei deren genaue Zusammensetzung zu beachten ist.
2. Das in der MOMBE bereitgestellte reaktive Diethylzink bewirkt offenbar eine andere Grenzflächenreaktion als das Aufdampfen von ZnSe. Besonders die Kupferverarmung der Oberfläche, wie sie anhand der XPS- und LEED-Daten ersichtlich wird, ist für die MOMBE-Abscheidung deutlicher ausgeprägt. Dies und die starke Verschiebung des VBM bereits bei geringer Menge von abgeschiedenem Zink sprechen für Dotierung des Chalkopyrits. Die abgeschätzte Dicke der ZnSe-Schicht von ca. 1 nm spricht jedoch auch für eine großflächige Bedeckung des Substrats.
3. Klein *et al.* haben für die ZnO/In₂S₃-Grenzfläche gezeigt, dass Prozesstemperatur und -bedingungen die Bandanpassung beeinflussen können [161]. Die hier vorgestellten Bandanpassungsexperimente wurden bei erhöhter Substrattemperatur durchgeführt um epitaktisches Wachstum zu begünstigen. Eine niedrigere Substrattemperatur, wie sie beispielsweise in der ALD verwendet wird [162], führt zu veränderten Diffusionsei-

genschaften und Reaktionen während der Grenzflächenbildung. Die Bandanpassung und Grenzflächenbildung bei geringeren Temperaturen ist daher noch zu prüfen.

- Die Tiefenausdehnung der durch die Grenzflächenbildung induzierten Kupferverarmung ist nicht bekannt. In Kap. 4.6 dieser Arbeit und in der Literatur finden sich Betrachtungen der oberflächlichen Kupferverarmung und Tiefenprofilierung der Zusammensetzung des unbedeckten Chalkopyritabsorbers. Diese Studien erlauben wie gezeigt wurde eine Aussage über die Beschaffenheit der Oberflächenrekonstruktion bzw. intrinsische Kupfergradienten des Materials. Die hier gefundenen Ergebnisse zur grenzflächeninduzierten Kupferdiffusion machen jedoch deutlich, dass Untersuchungen der unbedeckten Oberfläche nur von sehr begrenztem Nutzen sind wenn es darum geht, Aussagen über die Beschaffenheit der Grenzfläche zu treffen. Dies erfordert zusätzliche Experimente zur Tiefenprofilierung der Grenzfläche mit aufgebrachtener Pufferschicht.

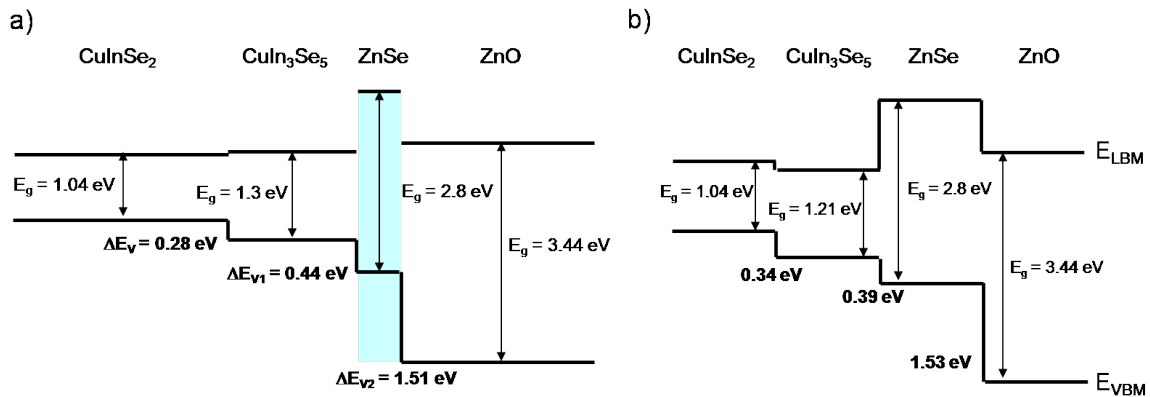


Abb. 6.18: a) Bandanpassung für MOMBE-gewachsenes ZnO auf CuInSe₂, unter Verwendung der abgeleiteten Struktur CuInSe₂-CuIn₃Se₅-ZnSe-ZnO. Die Bandlückenenergien sind der Literatur entnommen. b) Berechnete Valenzbanddiskontinuitäten nach Wei *et al.* [13, 143].

Bandanpassung unter Berücksichtigung der Kupferdiffusion

Die Betrachtung der Oberflächenstöchiometrie des Absorbers hat gezeigt dass im Bereich der Grenzfläche mit MOMBE-gewachsenem ZnSe/ZnO, unabhängig von der anfänglichen Zusammensetzung, eine Kupferverarmung vorliegt. Diese bildet sich in nahstöchiometrischem CuInSe₂ durch die Einwirkung des Zinks aus. Aus diesem Grund müssen Bandstrukturen der CuInSe₂/ZnO-Grenzfläche wie folgt korrigiert werden: Zum einen durch Einführen der dünnen ZnSe-Schicht, zum anderen durch Berücksichtigung der Kupferverarmung unter Bildung eines der Defektverbindung CuIn₃Se₅ ähnlichen Bereichs. Ins-

gesamt ergibt sich also die Abfolge der Materialien CuInSe₂-CuIn₃Se₅-ZnSe-ZnO. Aus den Versuchen in diesem Kapitel sind sämtliche der zur Konstruktion dieser Bandanpassung benötigten Valenzbanddiskontinuitäten bekannt. Diese kann Abb. 6.18 entnommen werden.

6.3.7 Thermisch induzierte Indiumdiffusion

Nach Abschluss der Betrachtung der Bandanpassungen beschäftigt sich dieser Abschnitt mit der Stabilität einer Solarzelle mit CuInSe₂/ZnO-Grenzfläche. Zu diesem Zweck wurden Änderungen der Oberflächenzusammensetzung beim Heizen der Proben auf Temperaturen oberhalb der ZnO-Wachstumstemperatur untersucht.

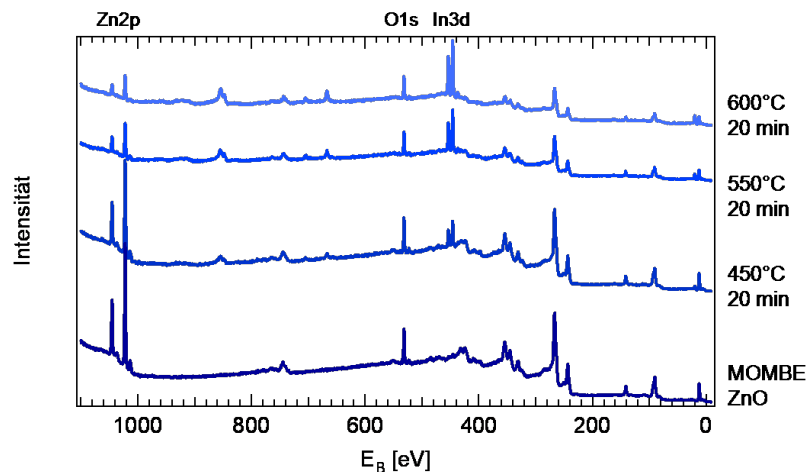


Abb. 6.19: XP-Übersichtsspektren (MgK_α) der geheizten ZnO-Schicht auf CuInSe₂. Für höhere Temperaturen nimmt die Intensität der Zink-Emissionen ab während das Indiumsignal wieder hervortritt. Kupfer oder Selen aus dem Substrat werden durch das Heizen nicht beobachtet.

Die XP-Spektren der Heizserie sind in Abb. 6.19 dargestellt. Nach Abscheidung des ZnO sind die Emissionen des Substrats (Cu, In, Se) nicht vorhanden, es liegt also eine geschlossene ZnO-Schicht vor, deren Dicke die typische freie Weglänge der Photoelektronen weit übersteigt. Beim Heizen der Probe lässt sich folgender Effekt beobachten: Das Indiumsignal wird wieder sichtbar und erhöht sich mit der Temperatur und der Dauer des Heizens. Gleichzeitig sinkt die Emission des Zink, was gleichbedeutend mit einer reduzierten Konzentration an der Oberfläche ist. Das Sauerstoffsignal nimmt ebenfalls leicht ab, allerdings nicht im selben Maß wie Zink.

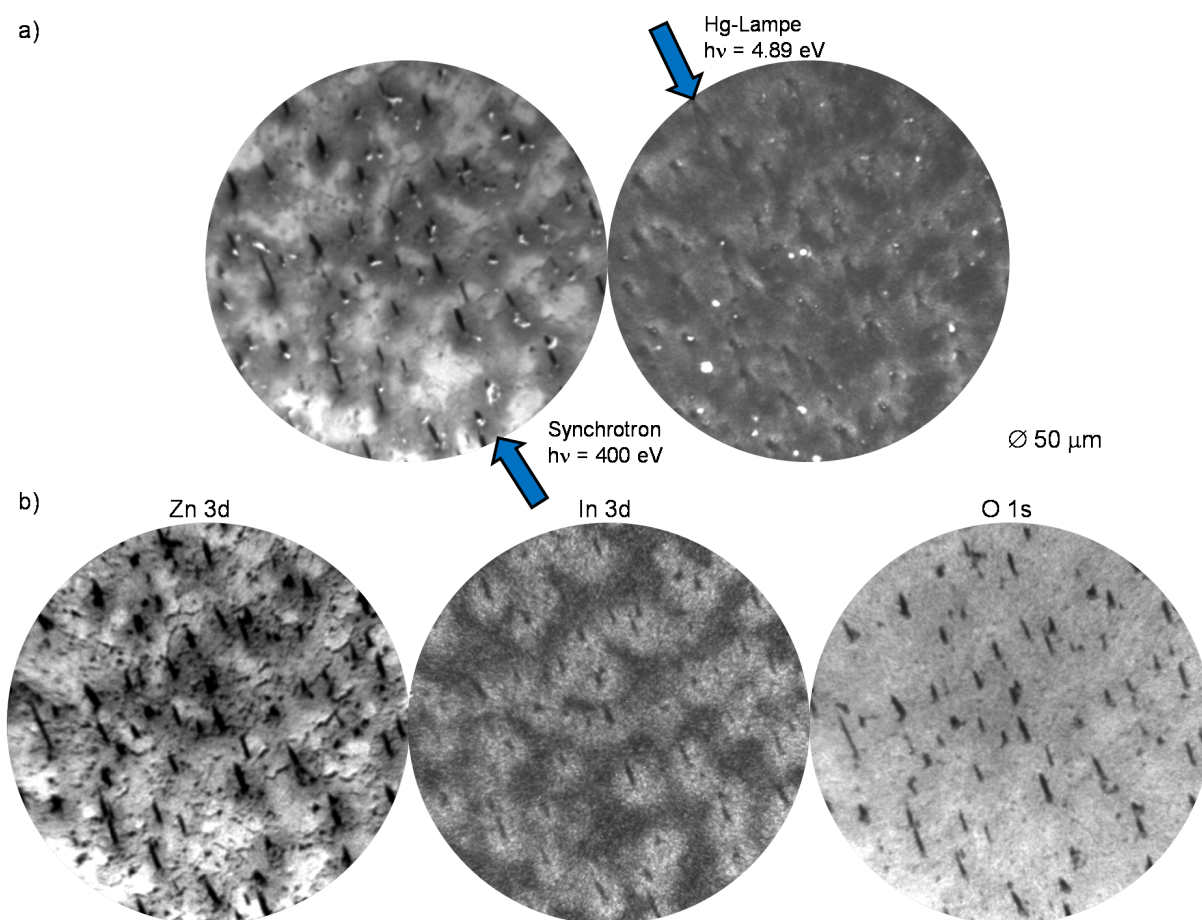


Abb. 6.20: a) PEEM-Bilder Sekundärelektronenemission unter Verwendung von Synchrotronstrahlung ($h\nu = 400$ eV) und der Hg-Lampe ($h\nu = 4.89$ eV). Die Pfeile geben die Einfallsrichtung der Strahlung an. b) X-PEEM-Bilder unter Verwendung des Energiefilters für die Zn3d ($h\nu = 90$ eV), In3d ($h\nu = 600$ eV) und O1s ($h\nu = 580$ eV) Emission. Die hellen Bereiche entsprechen einer erhöhten Emission.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass Indium bei erhöhter Temperatur an die Oberfläche diffundiert. Ein Abdampfen der ZnO-Schicht kann ausgeschlossen werden, da Kupfer oder Selen aus dem Substrat nicht sichtbar werden. Es liegt also eine geschlossene Schicht aus Zink, Indium und Sauerstoff vor. Um die chemische Zusammensetzung zu analysieren wird der Auger-Parameter des Indium betrachtet. Dieser liegt bei verschiedenen geheizten ZnO-Proben im Bereich von $\alpha_{In} = 850.9 - 851.4$ eV. (Zum Vergleich: In CuInSe_2 liegt α_{In} bei $852.6 - 852.9$ eV.) Dies entspricht den Literaturwerten für Indiumoxid In_2O_3 mit $\alpha_{In} = 850.5 - 851.2$ eV und lässt sich auch mit der vergleichsweise geringen Reduktion des Sauerstoffs gegenüber dem Zink-Signal vereinbaren.

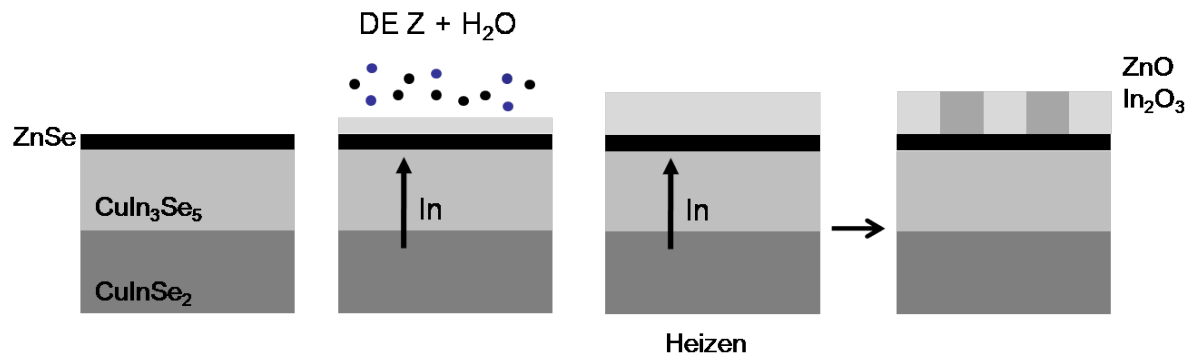


Abb. 6.21: Modell der thermisch induzierten Indiumdiffusion an der CuInSe₂/ZnO-Grenzfläche.

Erkenntnisse über die laterale Verteilung der Elemente einer geheizten ZnO-Schicht auf Chalkopyrit können mit energiegefilterter Photoelektronenmikroskopie gewonnen werden [163]. Zunächst wurden Bilder der Sekundärelektronenverteilung mit Synchrotronstrahlung ($h\nu = 400$ eV) und einer Quecksilberdampfampe $h\nu = 4.89$ eV aufgenommen (Abb. 6.20a). Die hellen Bereiche bedeuten eine erhöhte Elektronenemission, der Durchmesser der gezeigten Spektren beträgt $50\ \mu\text{m}$. Die Sekundärelektronenkante bei $h\nu = 400$ eV umfasst einen weiten Energiebereich und das zugehörige PEEM-Bild gibt vor allem den topographischen Kontrast wieder. Aus der Einfallsrichtung (Pfeil) der Strahlung erkennt man, dass es sich bei den schwarzen Strichen um gewachsene Nadeln auf der Proben und deren Schattenwurf handelt. Durch die umgekehrte Einfallsrichtung der Hg-Strahlung ändert sich auch die Richtung des Schattens. Der veränderte Kontrast erklärt sich mit der besonderen Sensitivität der Messung mit Hg-Strahlung für die Austrittsarbeit (vgl. Kap. 3.3.3). Die helleren Bereiche um Nadeln sind Gebiete mit niedrigerer Austrittsarbeit. PEEM-Untersuchungen an unbedeckten CuInSe₂ zeigen, dass die Nadeln auch hier bereits vorhanden sind, also schon während der CuInSe₂-Abscheidung entstehen. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Nadeln ergab, dass diese vorwiegend aus Cu_{2-x}Se bestehen.

In der elementspezifischen Analyse ist die Zink-Konzentration um die Nadeln reduziert, die Indium-Konzentration ist zugleich jedoch erhöht. Diejenige des Sauerstoffes ist auf der betrachteten Fläche gleichmäßig verteilt. In₂O₃ lagert sich also vorrangig um die Nadeln an, das ZnO befindet sich in den Bereichen dazwischen. Dies bedeutet jedoch nicht, dass zwangsläufig eine klare Trennung der Bereiche von Zink- und Indiumoxid besteht.

Insgesamt konnten folgende Diffusionsprozesse während des MOMBE-Wachstums von ZnO nachgewiesen werden:

- Die Kupferdiffusion während des initiellen Wachstums durch Verschiebung des Fermi-Niveaus. Dies geschieht durch Dotierung mit Zink bei der Bildung der ZnSe-Schicht, *bevor* Sauerstoff abgeschieden wird.
- Die Diffusion des Indiums ist thermisch getrieben und benötigt Sauerstoff als Reaktionspartner, unter Bildung von Indiumoxid. Die Indiumdiffusion wird bereits bei Temperaturen beobachtet, die wenig über der verwendeten Wachstumstemperatur liegen. Es ist daher naheliegend, dass die Diffusion schon während des ZnO-Wachstums beginnt (vgl. Abb. 6.21). Am Ende ergibt sich eine lateral inhomogene Verteilung von ZnO und In_2O_3 , wobei sich Indiumoxid vorrangig im Bereich um die beobachteten Nadeln der Probe anlagert.

Die Diffusion des Indium geschieht durch thermische Aktivierung. Die Abscheidung von ZnO bei niedrigeren Substrattemperaturen wie sie beispielsweise in der ALD verwendet werden, lässt deshalb veränderte Diffusionsprozesse während des Grenzflächenbildung erwarten. Diese thermische Instabilität und Durchmischung der Grenzfläche ist typisch für Chalkopyrite und die verwendeten Puffermaterialien und wird beispielsweise auch für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2\text{-CdS}$ [163] und $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ [164] beobachtet.

7 Fazit

Funktionsweise und Wirkungsgrad der Chalkopyrit-basierten Solarzellen werden entscheidend von der Fähigkeit bestimmt, kupferarme Defektphasen im Bereich der Korngrenzen und der Pufferschicht auszubilden [160]. Diese fungieren als Lochbarriere und verschieben den p-n-Übergang in den Absorber, was eine Minimierung der Rekombination bewirkt. Betrachtet man das in kommerziellen Solarzellen vorwiegend verwendete System $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, dann ist diese Möglichkeit vor allem für Verbindungen mit niedrigem Gallium-Gehalt ausgeprägt und schwindet mit der Annäherung an CuGaSe_2 [165].

Im Bereich der Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer liegen demnach nah-stöchiometrisches und kupferarmes Material vor. An dieser für die Solarzellen so wichtigen Stelle setzen die Untersuchungen in dieser Arbeit an: Die kontrollierte Präparation epitaktischer CuInSe_2 -Schichten mit variabler oberflächlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Orientierung ermöglicht die gezielte Betrachtung des Einflusses des Cu/In-Verhältnisses auf die Ordnung der Oberfläche, die elektronische Struktur und Bandanpassung. Die Verwendung epitaktischer und damit einkristalliner Modellsysteme ermöglicht auch den Abgleich mit theoretischen Studien, die sich häufig mit idealisierten Strukturen beschäftigen um daraus Erkenntnisse über die untersuchte Verbindung abzuleiten. Somit kann die Qualität der theoretischen Analyse gezeigt und Resultate aus dem Experiment überprüft werden.

Die oberflächenanalytische Charakterisierung konzentrierte sich auf die $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche, deren theoretisch bestimmte Ordnung zum ersten Mal experimentell nachgewiesen wurde. Die Oberfläche stellt wegen ihrer Defektstabilisierung die energetisch günstigste Anordnung in Chalkopyriten dar. Mit Beugung niederenergetischer Elektronen konnte die von Zhang *et al.* vorhergesagte $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion der Zinkblende bestätigt werden. Für unterschiedliche Verhältnisse von Kupfer und Indium konnten anhand der LEED- und UPS-Messungen zwei unterschiedliche Strukturen der Kationen-terminierten Oberfläche unterschieden werden. Die Tiefenprofilierung des Cu/In-Verhältnisses ermöglichte die Zuordnung zu den theoretisch stabilsten Rekonstruktionen, die entweder CuIn- oder

$2V_{Cu}$ -Defekte zur Absenkung der Oberflächenenergie ausbilden. Im Fall starker Kupferverarmung, wie sie für die $CuIn_3Se_5$ -Defektverbindung vorliegt, wurde die Aufhebung der oberflächlichen Chalkopyritordnung beobachtet.

Die besondere Bedeutung der defektstabilisierten (112)-Oberfläche macht auch die Präparation (001)- und (220)-orientierter Proben deutlich: Nah-stöchiometrisches $CuInSe_2$ (001) bildet eine (4×2) -Rekonstruktion der Oberfläche aus und vergrößert seine Oberflächeneinheit zelle gegenüber der Chalkopyritstruktur. Die in binären Halbleitern stabilste, unpolare (110)-Oberfläche facettiert für Chalkopyrite dagegen vollständig in (112)-Flächen.

Erste Untersuchungen mit Rastertunnelmikroskopie stießen auf erhebliche Schwierigkeiten bei der Bestimmung der atomaren Struktur der Chalkopyrit-Oberflächen. Für Proben mit kupferarmer Zusammensetzung wurde eine stark aufgeraute Oberfläche beobachtet, die trotz deutlicher Ordnung im LEED-Bild keine atomare Auflösung zuließ. An dieser Stelle sind zukünftige Arbeiten nötig. Beispielsweise können, wie aus dem Beugungsbild ersichtlich ist, Oberflächen hoher Qualität unter kupferreichen Bedingungen präpariert werden, die eine hochaufgelöste Untersuchung mit STM ermöglichen könnten. Die Verwendung der Tunnelspektroskopie an solchen definierten Oberflächen ermöglicht es außerdem die lokale elektronische Struktur und diejenige von Defekten zu messen.

Insgesamt werden also Oberflächeneigenschaften wie Rekonstruktionen, Facettierung und Stabilisierung, genauso wie die Transporteigenschaften, von der Defektphysik des $CuInSe_2$ bestimmt. Diese erklärt die für Verbindungshalbleiter ungewöhnliche höhere Stabilität der polaren gegenüber den unpolaren Oberflächen.

Bandstrukturmessungen mit winkelaufgelöster Photoemission ergaben eine weitgehende Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Dichtefunktionaltheorie. Dies gilt sowohl für nah-stöchiometrische (001)- als auch (112)-Oberflächen. Lediglich im Bereich der $Cu3d$ -Zustände ergaben sich geringfügige Abweichungen. Diese fielen jedoch deutlich geringer aus als beispielsweise die fehlerhafte Berechnung der Bindungsenergie der $Zn3d$ -Elektronen in $Zn-VI$ Verbindungen. Erste Messungen der Bandstruktur der kupferarmen Defektverbindung ergaben ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Theorie. Für zukünftige Messungen interessant wäre die Untersuchung der Bandstruktur der kupferreichen (112)-Oberfläche: Diese lässt aufgrund ihres klaren LEED-Bildes eine hohe Ordnung der Oberfläche erwarten, und sollte deshalb auch sehr definierte, und damit gut beobachtbare Bänder zeigen.

Die Nützlichkeit der Kenntnis der elektronischen Struktur für praktische Fragestellungen wie die Bandanpassung an Halbleiterheterokontakten konnte anhand der $\text{CuInSe}_2/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Grenzfläche demonstriert werden. Für einkristalline Proben müssen geeignete Beobachtungsbedingungen für die Messung des Valenzbandmaximums gefunden werden. Dies kann durch die Wahl der Photonenenergie erfolgen. Die so bestimmte Bandanpassung ergab eine Absenkung des Valenzbandmaximums in der kupferarmen Verbindung, so wie die reduzierte p-d-Abstoßung dies erwarten lässt.

Wie erneut gezeigt werden konnte ist diese Grenzfläche auch von entscheidender Bedeutung für die Bandanpassung mit der Pufferschicht, da die Kupferverarmung sich aufgrund der Verschiebung des Fermi-Niveaus und Dotierung während der Kontaktbildung zwangsläufig ausbildet. Dieses Verhalten wurde am Beispiel einer mit dem MOMBE-Verfahren aufgetragene ZnO -Pufferschicht beobachtet. Die durch die Zinkabscheidung induzierte Kupferverarmung erscheint im MOMBE-Verfahren besonders ausgeprägt, was einerseits auf die im Vergleich zu anderen Verfahren hohe Prozesstemperatur sowie die hohe Reaktivität des eingesetzten Diethylzink zurückzuführen ist. Es wäre daher zu prüfen, ob dieses Verfahren auch für die industrielle Produktion interessant ist.

Was die Bandanpassung mit CuInSe_2 betrifft, so ergab sich einerseits eine gute Übereinstimmung mit berechneten Valenzbanddiskontinuitäten, andererseits zeigte die Leitungsbandanpassung eine grundsätzlich vorteilhafte Situation für den elektronischen Transport. Es ist jedoch zu beachten, dass dies nur für Gallium-freies CuInSe_2 gilt: Für Cu(In,Ga)Se_2 -Absorber, welche die höchsten Wirkungsgrade erzielen, verschlechtert sich die Situation durch die Aufweitung der Bandlücke.

Diese Beispiele zeigen, dass die Verwendung epitaktischer Proben zur Messung der Bandanpassung mit Photoemission eine hohe Genauigkeit ermöglicht, sowohl hinsichtlich des Betrages der Valenzbanddiskontinuität als auch der beteiligten Diffusionsprozesse.

A Anhang

A.1 Weitere Ergebnisse zur Oberflächenmorphologie

A.1.1 Photoelektronenmikroskopie der $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche

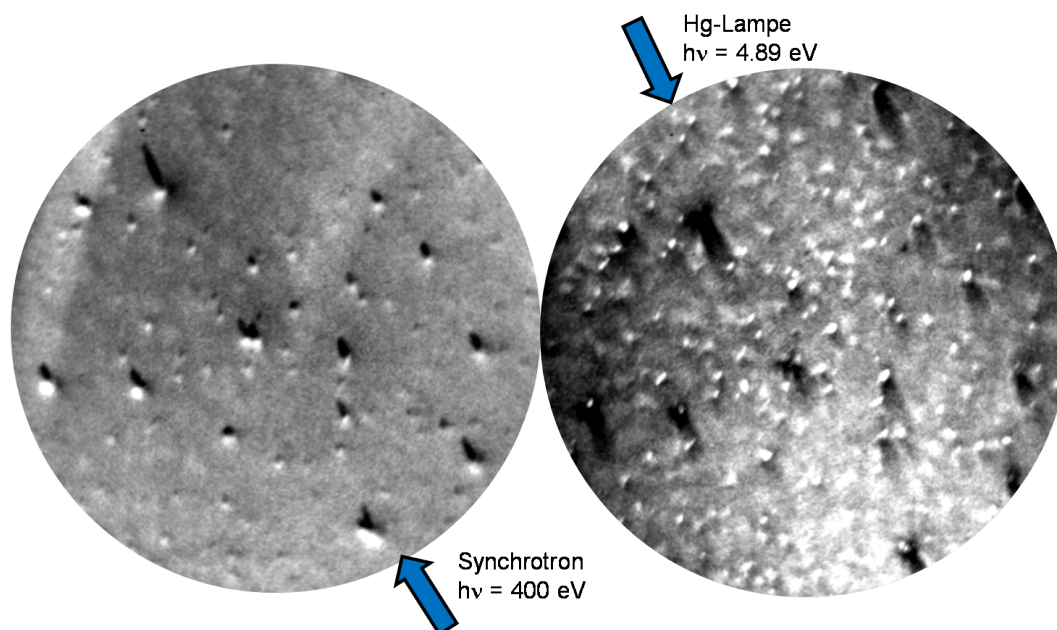


Abb. A.1: PEEM an einer unbedeckten $\text{CuInSe}_2(112)$ -Schicht (Durchmesser: $50 \mu\text{m}$). Aufgrund des Schattenwurfes und der unterschiedlichen Einfallsrichtungen von Synchrotronstrahlung und Licht der Hg-Lampe lassen sich Nadeln auf der Probe identifizieren. Die elementspezifische Analyse ergab eine gleichförmige Konzentration von Kupfer, Indium und Selen in den Bereichen zwischen den Nadeln. Die Nadeln selbst bestehen aus Cu_{2-x}Se .

A.1.2 Morphologie der $\text{CuInSe}_2(112)$ -Oberfläche ohne Rotationsdomänen

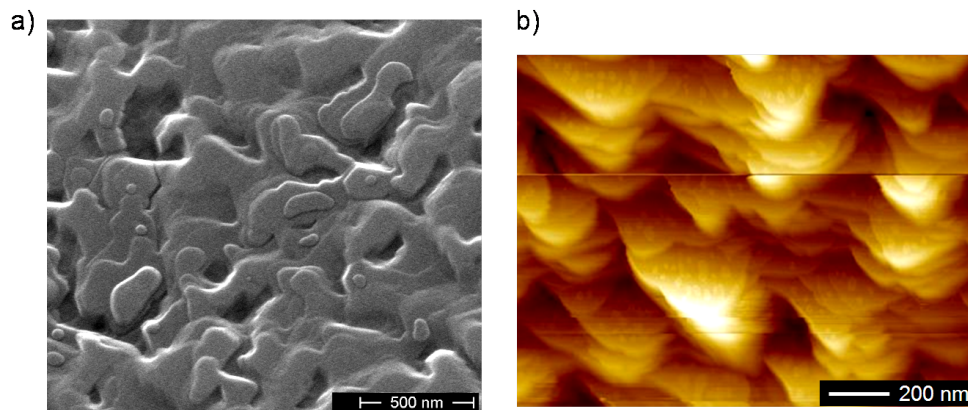


Abb. A.2: a) Rasterelektronenmikroskopie an einer $\text{CuInSe}_2(112)$ -Probe auf gestuftem $\text{GaAs}(111)\text{A}$ -Substrat ($\text{Cu}/\text{In} = 0.89$, keine Rotationsdomänen). b) Rastertunnelmikroskopie an der selben Probe. $U = 2.0 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$.

A.1.3 Morphologie der $\text{CuInSe}_2(001)$ -Oberfläche

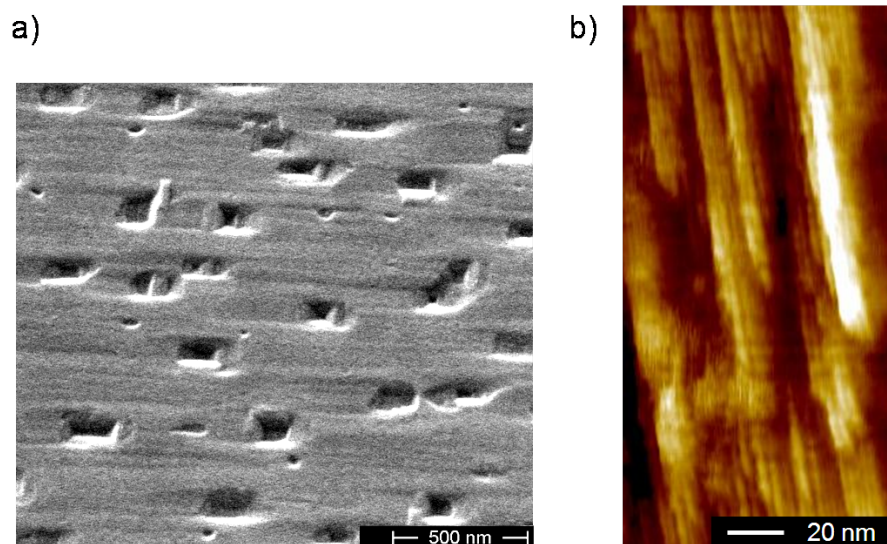


Abb. A.3: a) Rasterelektronenmikroskopie an einer $\text{CuInSe}_2(001)$ -Probe ($\text{GaAs}(100)$ -Substrat, $\text{Cu}/\text{In} = 1.33$). b) Rastertunnelmikroskopie einer weiteren $\text{CuInSe}_2(001)$ -Probe ($\text{Cu}/\text{In} = 0.46$). $U = -3.0 \text{ V}$, $I = 1.0 \text{ nA}$.

A.2 Daten zur Grenzfläche mit ZnO

A.2.1 Morphologie der ZnO-Schichten im SEM

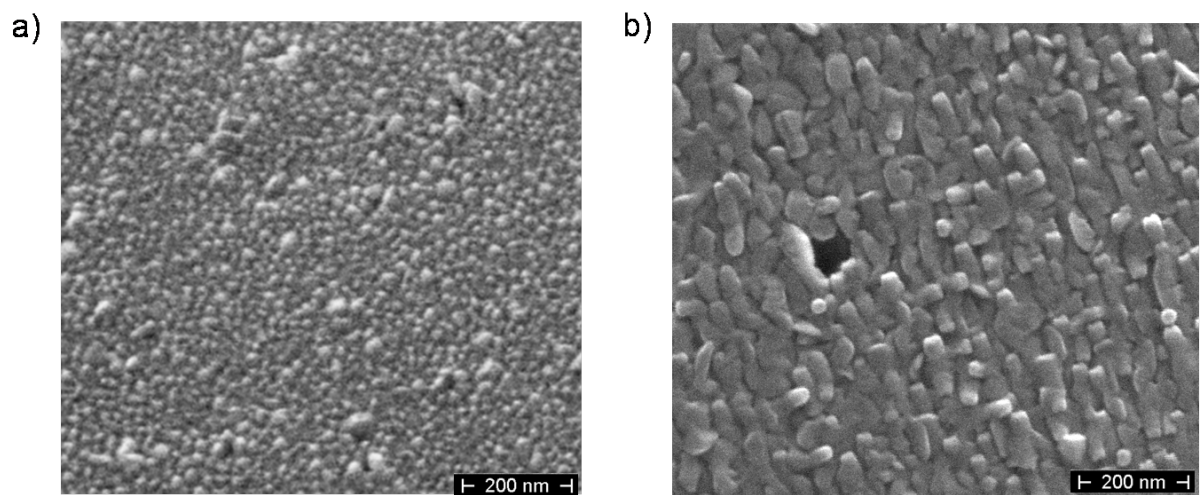


Abb. A.4: a) Rasterelektronenmikroskopie einer geheizten ZnO-Schicht auf $\text{CuInSe}_2(112)$ -Substrat. b) Selbiges für $\text{CuInSe}_2(001)$ -Substrat.

A.2.2 Bandanpassung CuInSe₂(001)-ZnO

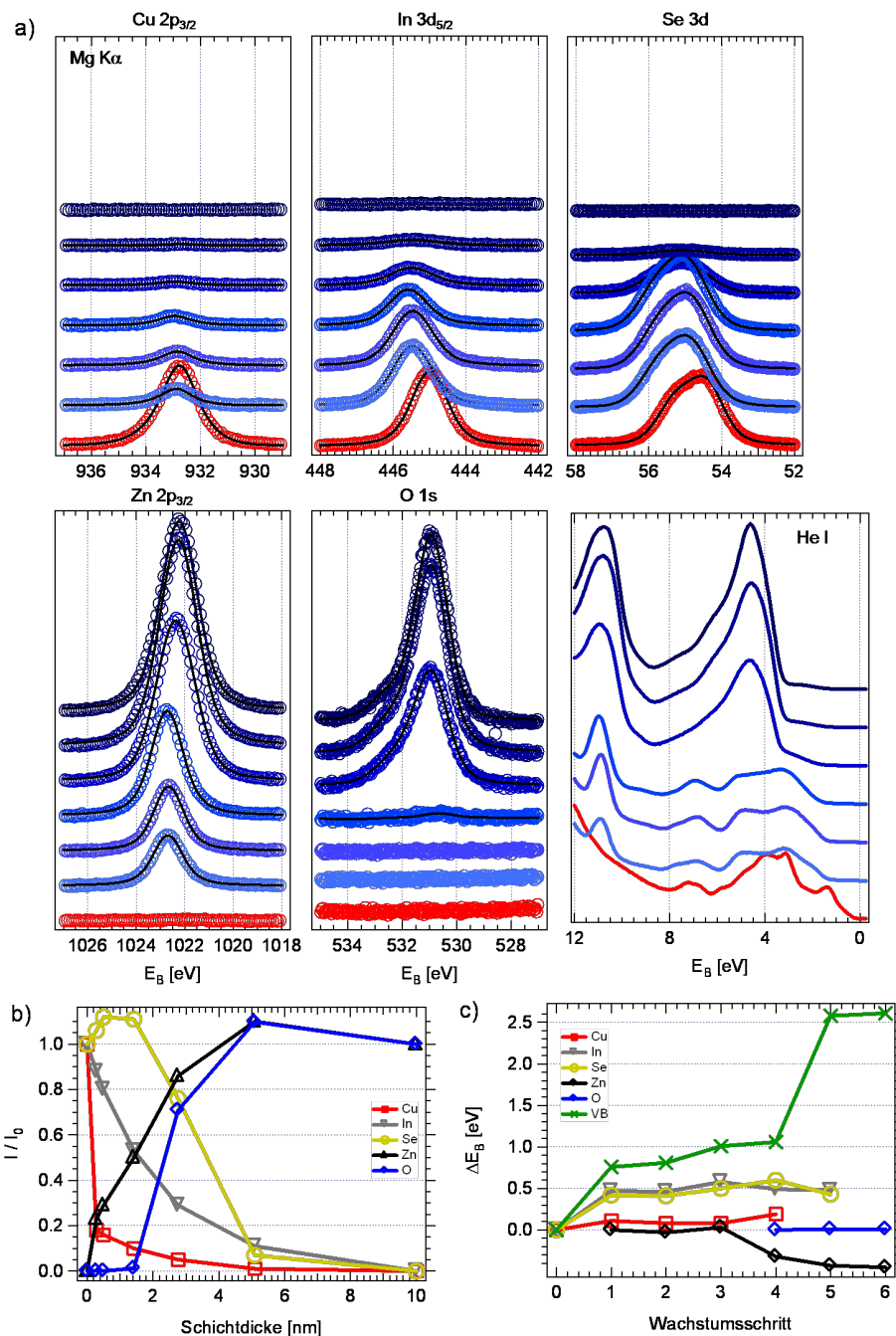


Abb. A.5: a) XP- und UP-Spektren der einzelnen Wachstumsschritte von MOMBE-ZnO auf CuInSe₂(001). b) Dämpfung der XP-Intensitäten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. c) Änderung der Bindungsenergie der Photoemissionslinien im Verlauf der Bandanpassung.

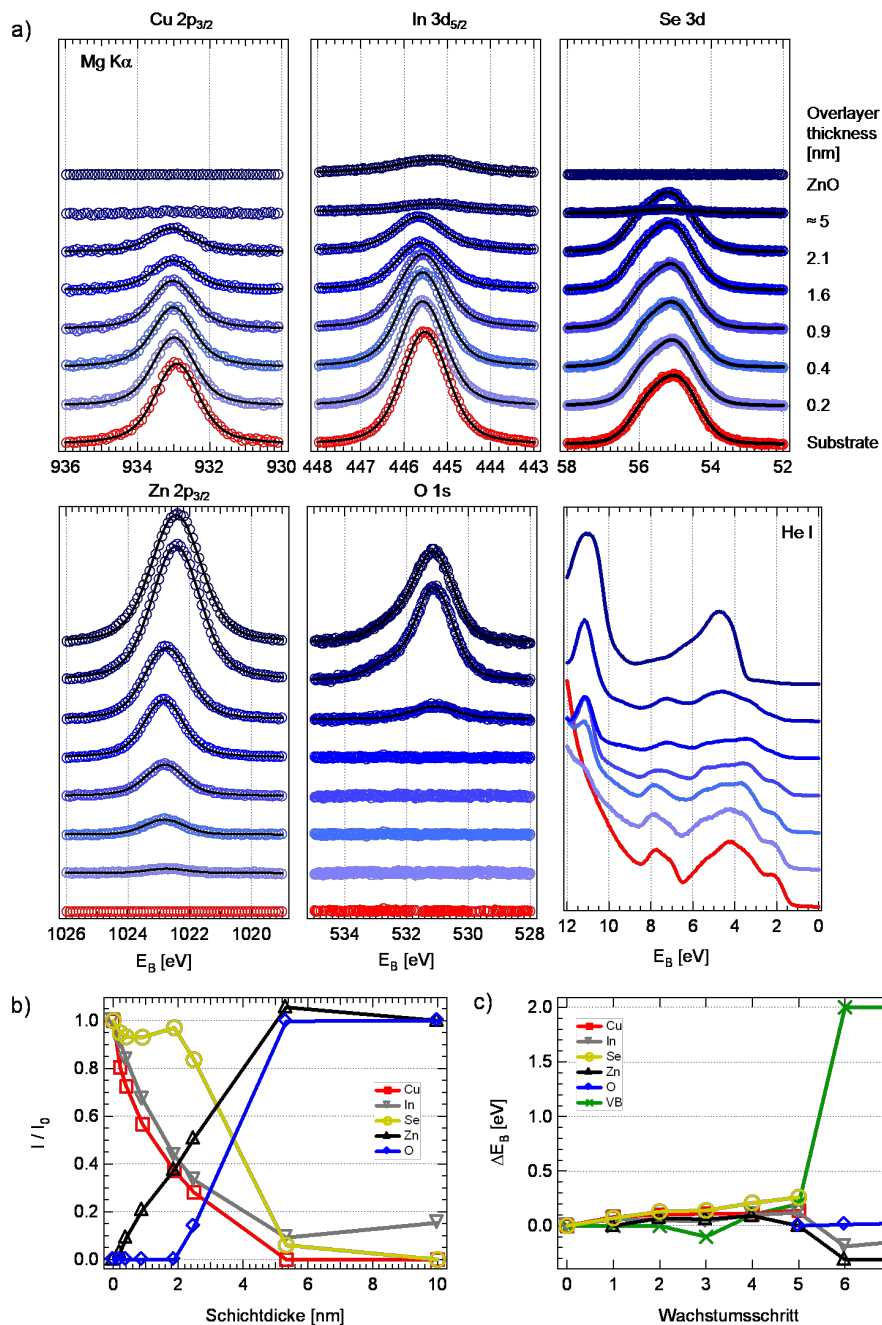
A.2.3 Bandanpassung $\text{CuIn}_3\text{Se}_5(112)$ -ZnO

Abb. A.6: a) XP- und UP-Spektren der einzelnen Wachstumsschritte von MOMBE-ZnO auf $\text{CuIn}_3\text{Se}_5(112)$. b) Dämpfung der XP-Intensitäten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. c) Änderung der Bindungsenergie der Photoemissionslinien im Verlauf der Bandanpassung.

Literaturverzeichnis

- [1] L. L. Kazmerski. Solar photovoltaics R and D at the tipping point: A 2005 technology overview. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **150**(2-3), 105 – 135 (2006).
- [2] J. L. Shay und J. H. Wernick. *Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties, and applications*. Pergamon Press (1975).
- [3] J. M. Merino, J. L. M. de Vidales, S. Mahanty, R. Díaz, F. Rueda, und M. León. Composition effects on the crystal structure of CuInSe₂. *Journal of Applied Physics*, **80**(10), 5610–5616 (1996).
- [4] S.-H. Wei, S. B. Zhang, und A. Zunger. Band structure and stability of zinc-blende-based semiconductor polytypes. *Phys. Rev. B*, **59**(4), R2478–R2481 (1999).
- [5] V. I. Donetskich, A. S. Poplavnoi, und V. V. Sobolev. Optical properties and energy band structure correlation of sphalerite (A₃B₅) and chalcopyrite (A₂B₄C₅₂) Crystals. *physica status solidi (b)*, **48**(2), 541–546 (1971).
- [6] N. A. Goryunova, A. S. Poplavnoi, Y. I. Polygalov, und V. A. Chaldyshev. Energy Band Structure of Ternary Diamond-Like A₂B₄C₂₅-Type Semiconductors. *physica status solidi (b)*, **39**(1), 9–17 (1970).
- [7] L. Plucinski, R. L. Johnson, A. Fleszar, W. Hanke, W. Weigand, C. Kumpf, C. Heske, E. Umbach, T. Schallenberg, und L. W. Molenkamp. Valence-band electronic structure of ZnSe(001) thin films: Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, **70**(12), 125308 (2004).
- [8] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafs, und H. Aourag. Structural, electronic and optical calculations of Cu(In,Ga)Se₂ ternary chalcopyrites. *physica status solidi (b)*, **241**(11), 2516–2528 (2004).
- [9] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, und L. M. Schiavone. Electronic Structure of AgInSe₂ and CuInSe₂. *Phys. Rev. B*, **7**(10), 4485–4490 (1973).
- [10] S. Chichibu, T. Mizutani, K. Murakami, T. Shioda, T. Kurafuji, H. Nakanishi, S. Niki, P. J. Fons, und A. Yamada. Band gap energies of bulk, thin-film, and epitaxial layers of CuInSe₂ and CuGaSe₂. *Journal of Applied Physics*, **83**(7), 3678–3689 (1998).

- [11] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, und L. M. Schiavone. $p - d$ Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI₂ Compounds. *Phys. Rev. B*, **5**(12), 5003–5005 (1972).
- [12] J. E. Jaffe und A. Zunger. Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B*, **29**(4), 1882–1906 (1984).
- [13] S.-H. Wei und A. Zunger. Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys. *Journal of Applied Physics*, **78**(6), 3846–3856 (1995).
- [14] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, und H. Katayama-Yoshida. Defect physics of the *CuInSe₂* chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, **57**(16), 9642–9656 (1998).
- [15] J. S. Park, Z. Dong, S. Kim, und J. H. Perepezko. CuInSe₂ phase formation during Cu₂Se/In₂Se₃ interdiffusion reaction. *Journal of Applied Physics*, **87**(8), 3683–3690 (2000).
- [16] U. Rau und H. Schock. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK (2003).
- [17] S. B. Zhang, S.-H. Wei, und A. Zunger. Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs. *Phys. Rev. Lett.*, **78**(21), 4059–4062 (1997).
- [18] P. Migliorato, J. L. Shay, H. M. Kasper, und S. Wagner. Analysis of the electrical and luminescent properties of CuInSe₂. *Journal of Applied Physics*, **46**(4), 1777–1782 (1975).
- [19] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, und S. K. Deb. Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂. **45**(6), 668–670 (1984).
- [20] D. Schmid, M. Ruckh, und H. W. Schock. Photoemission studies on Cu(In, Ga)Se₂ thin films and related binary selenides. *Applied Surface Science*, **103**(4), 409 – 429 (1996).
- [21] S. B. Zhang, S.-H. Wei, und A. Zunger. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys. Rev. B*, **63**(7), 075205 (2001).
- [22] T. Schulmeyer. *Mechanismen der Grenzflächenbildung des Cu(In,Ga)Se₂-Systems*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2005).
- [23] A. Klein und t. Schulmeyer. *Wide-Gap Chalcopyrites*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- [24] C. Persson, Y.-J. Zhao, S. Lany, und A. Zunger. n -type doping of *CuInSe₂* and *CuGaSe₂*. *Phys. Rev. B*, **72**(3), 035211 (2005).
- [25] S. Lany, Y.-J. Zhao, C. Persson, und A. Zunger. Halogen n -type doping of chalcopyrite semiconductors. *Applied Physics Letters*, **86**(4), 042109 (2005).

- [26] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, und S. Lany. The electronic structure of chalcopyrites - bands, point defects and grain boundaries. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **18**(6), 390–410 (2010).
- [27] Y.-J. Zhao, C. Persson, S. Lany, und A. Zunger. Why can CuInSe₂ be readily equilibrium-doped n-type but the wider-gap CuGaSe₂ cannot? *Applied Physics Letters*, **85**(24), 5860–5862 (2004).
- [28] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, und E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (Version 38). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **19**(5), 565–572 (2011).
- [29] S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, und K. Matsubara. CIGS absorbers and processes. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **18**(6), 453–466 (2010).
- [30] S.-H. Wei, S. B. Zhang, und A. Zunger. Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂. *Journal of Applied Physics*, **85**(10), 7214–7218 (1999).
- [31] U. Rau und H. Schock. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells - recent achievements, current understanding, and future challenges. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **69**, 131–147 (1999). 10.1007/s003390050984.
- [32] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, und A. M. Hermann. High efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursor films. **65**(2), 198–200 (1994).
- [33] C. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, und R. Scheer. Transfer of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control. *Thin Solid Films*, **480-481**(0), 515 – 519 (2005). EMRS 2004 Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2004 Conference, Strasbourg, France, May 24-28, 2004.
- [34] W. Shockley und H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, **32**(3), 510–519 (1961).
- [35] C. Stephan. *Structural trends in off-stoichiometric chalcopyrite type compound semiconductors*. Dissertation, FU Berlin (2011).
- [36] R. Klenk. Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. *Thin Solid Films*, **387**(1-2), 135 – 140 (2001).
- [37] A. Niemegeers, M. Burgelman, und A. D. Vos. On the CdS/CuInSe₂ conduction band discontinuity. *Applied Physics Letters*, **67**(6), 843–845 (1995).

- [38] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, S. Kakar, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W. Riedl, und F. Karg. Observation of intermixing at the buried CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell heterojunction. *Applied Physics Letters*, **74**(10), 1451–1453 (1999).
- [39] T. Löher. *Halbleiter-Heteroübergänge: II-VI/Schichtgitterhalogenid- und CdS/CuInSe₂-Grenzflächen*. Dissertation, Freie Universität Berlin (1995).
- [40] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons (1981).
- [41] D. W. Niles und G. Margaritondo. Heterojunctions: Definite breakdown of the electron affinity rule. *Phys. Rev. B*, **34**, 2923–2925 (1986).
- [42] W. Mönch. Some comments on the determination and interpretation of barrier heights of metal - semiconductor contacts. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **87**, 359–366 (2007). 10.1007/s00339-007-3925-9.
- [43] W. A. Harrison und J. Tersoff. Tight-binding theory of heterojunction band lineups and interface dipoles. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **4**(4), 1068–1073 (1986).
- [44] M. Cardona und N. E. Christensen. Band offsets in tetrahedral semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **6**(4), 1285–1289 (1988).
- [45] W. Mönch. Electronic Properties of Semiconductor Interfaces. In S. Kasap und P. Capper (Herausgeber) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Seiten 147–160. Springer US (2007). ISBN 978-0-387-29185-7. 10.1007/978-0-387-29185-78.
- [46] A. Klein, T. Löher, C. Pettenkofer, und W. Jaegermann. Chemical interaction of Na with cleaved (011) surfaces of CuInSe₂. *Journal of Applied Physics*, **80**(9), 5039–5043 (1996).
- [47] Z. A. Shukri und C. C. H. Cleavage and Twinning in CuInSe₂ Crystals. *Acta Cryst.*, **B53**, 620–630 (1997).
- [48] S. Kasap, P. Capper, und C. Koughia (Herausgeber) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer Science+Business Media, Inc. (2006).
- [49] Wide-bandgap II-VI semiconductors: growth and properties. In S. Kasap und P. Capper (Herausgeber) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Seiten 147–160. Springer US (2007). ISBN 978-0-387-29185-7. 10.1007/978-0-387-29185-78.
- [50] W. Calvet. *Präparation und in-situ Charakterisierung MBE-gewachsener Kupferindiumdisulfid-Schichten*. Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus (2002).

- [51] A. Rockett. *The Materials Science of Semiconductors*. Springer Science+Business Media (2008).
- [52] B. Winter und M. Faubel. Photoemission from Liquid Aqueous Solutions. *Chemical Reviews*, **106**(4), 1176–1211 (2006).
- [53] B. D. Ratner und D. G. Castner. *Surface Analysis - The Principal Techniques*. Wiley (2009).
- [54] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer (1995).
- [55] A. Damascelli, Z. Hussain, und Z.-X. Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, **75**(2), 473–541 (2003).
- [56] M. P. Seah und W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, **1**(1), 2–11 (1979).
- [57] S. Tanuma, C. J. Powell, und P. D. R. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. *Surface and Interface Analysis*, **20**, 77–89 (1993).
- [58] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B*, **5**(12), 4709–4714 (1972).
- [59] H. Mönig. *Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie und winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie zur tiefenabhängigen Untersuchung von polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten*. Dissertation, Freie Universität Berlin (2009).
- [60] *Quantification in XPS using SpecsLab and CasaXPS*.
- [61] J. F. Moulder, W. S. Stickler, P. E. Sobol, und K. D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Inc., Minnesota, USA (1995).
- [62] J. J. Yeh und I. Lindau. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: 1 [less-than-or-equals, slant] Z [less-than-or-equals, slant] 103. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **32**(1), 1 – 155 (1985).
- [63] T. L. Alford, L. C. Feldman, und M. J. W. *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. Springer US (2007).
- [64] W. Jaegermann, A. Klein, und C. Pettenkofer. *Electron spectroscopies applied to low-dimensional structures*. Kluwer Academic Publishers (1992).
- [65] M. Alonso, R. Cimino, und K. Horn. Surface photovoltage effects in photoemission from metal-GaP(110) interfaces: Importance for band bending evaluation. *Phys. Rev. Lett.*, **64**(16), 1947–1950 (1990).
- [66] T. Löher, W. Jaegermann, und C. Pettenkofer. Formation and electronic properties of the CdS/CuInSe₂ (011) heterointerface studied by synchrotron-induced photoemission. *Journal of Applied Physics*, **77**(2), 731–738 (1995).

- [67] A. Klein, T. Löher, Y. Tomm, C. Pettenkofer, und W. Jaegermann. Band lineup between CdS and ultra high vacuum-cleaved CuInS₂ single crystals. *Applied Physics Letters*, **70**(10), 1299–1301 (1997).
- [68] B. E. Johnson. *The Role of Cd and Ga in the Cu(In,Ga)S₂/CdS Heterojunction Studied with X-Ray Spectroscopic Methods*. Dissertation, Technische Universität Berlin (2010).
- [69] S. Andres, C. Lehmann, und C. Pettenkofer. Epitaxial growth of ZnO on Cu-InS₂(112). *Thin Solid Films*, **518**, 1032 (2009).
- [70] S. Andres. *Elektronische Eigenschaften und Morphologie MOMBE-gewachsener ZnO-Schichten*. Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin (2007).
- [71] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmüller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart, und F. Karg. Flat conduction-band alignment at the CdS/CuInSe₂ thin-film solar-cell heterojunction. *Applied Physics Letters*, **79**(27), 4482–4484 (2001).
- [72] M. Baer, S. Nishiwaki, L. Weinhardt, S. Pookpanratana, O. Fuchs, M. Blum, W. Yang, J. D. Denlinger, W. N. Shafarman, und C. Heske. Depth-resolved band gap in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films. *Applied Physics Letters*, **93**(24), 244103 (2008).
- [73] S. D. Kevan (Herausgeber) *Angle-Resolved Photoemission: Theory and Current Applications*. Elsevier Science Ltd (1992).
- [74] V. N. Strocov. Intrinsic accuracy in 3-dimensional photoemission band mapping. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **130**(1-3), 65 – 78 (2003).
- [75] X. Y. Cui, E. E. Krasovskii, V. N. Strocov, A. Hofmann, J. Schäfer, R. Claessen, und L. Patthey. Final-state effects in high-resolution angle-resolved photoemission from Ni(110). *Phys. Rev. B*, **81**, 245118 (2010).
- [76] A. L. Walter, J. D. Riley, und O. Rader. Theoretical limitations to the determination of bandwidth and electron mass renormalization: the case of ferromagnetic iron. *New Journal of Physics*, **12**(1), 013007 (2010).
- [77] F. Jona, J. A. Strozier, und W. S. Yang. Low-energy electron diffraction for surface structure analysis. *Rep. Prog. Phys.*, **45**, 527–585 (1982).
- [78] P. Sutter. *Scanning Tunneling Microscopy in Surface Science*. Hawkes, Peter W. and Spence, John C. H. (2007).
- [79] J. Feng und A. Scholl. *Photoemission Electron Microscopy (PEEM)*. Hawkes, Peter W. and Spence, John C. H. (2007).
- [80] E. Bauer. Photoelectron microscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**(49), 11391 (2001).

- [81] P. Hoffmann, R. P. Mikalo, und D. Schmeißer. A spectro-microscopic approach for spatially resolved characterisation of semiconductor structures in PEEM. *Solid-State Electronics*, **44**(5), 837 – 843 (2000).
- [82] R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, K. Sakurai, A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, und S. Niki. An option for the surface science on Cu chalcopyrites: the selenium capping and decapping process. *Surface Science*, **557**(1-3), 263 – 268 (2004).
- [83] M. A. Mayer, L. B. Ruppalt, D. Hebert, J. Lyding, und A. A. Rockett. Scanning tunneling microscopic analysis of Cu(In,Ga)Se₂ epitaxial layers. *Journal of Applied Physics*, **107**(3), 034906 (2010).
- [84] A. N. Tiwari, S. Blunier, M. Filzmoser, H. Zogg, D. Schmid, und H. W. Schock. Characterization of heteroepitaxial CuIn[sub 3]Se[sub 5] and CuInSe[sub 2] layers on Si substrates. *Applied Physics Letters*, **65**(26), 3347–3349 (1994).
- [85] C. Lehmann. *Elektronische Struktur dünner Halbleiterfilme (Chalkopyrite) als Absorbermaterialien für Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus (2007).
- [86] B. Schumann, C. Georgi, A. Tempel, G. Kühn, N. V. Nam, H. Neumann, und W. Hörig. Epitaxial layers of CuInSe₂ on GaAs. *Thin Solid Films*, **52**(1), 45 – 52 (1978).
- [87] S. Niki, Y. Makita, A. Yamada, O. Hellman, P. Fons, A. Obara, Y. Okada, R. Shioda, H. Oyanagi, T. Kurafuji, S. Chichibu, und H. Nakanishi. Heteroepitaxy and characterization of CuInSe₂ on GaAs(001). *Journal of Crystal Growth*, **150**(Part 2), 1201 – 1205 (1995).
- [88] B.-H. Tseng, S.-B. Lin, G.-L. Gu, und W. Chen. Elimination of orientation domains and antiphase domains in the epitaxial films with chalcopyrite structure. *Journal of Applied Physics*, **79**(3), 1391–1396 (1996).
- [89] D. Liao und A. Rockett. Epitaxial growth of Cu(In, Ga)Se[sub 2] on GaAs(110). *Journal of Applied Physics*, **91**(4), 1978–1983 (2002).
- [90] S. Niki, A. Yamada, R. Hunger, P. J. Fons, K. Iwata, K. Matsubara, A. Nishio, und H. Nakanishi. Molecular beam epitaxial growth and characterization of CuInSe₂ and CuGaSe₂ for device applications. *Journal of Crystal Growth*, **237-239**(Part 3), 1993 – 1999 (2002).
- [91] K. S. A. Butcher, R. J. Egan, T. L. Tansley, und D. Alexiev. Sulfur contamination of (100) GaAs resulting from sample preparation procedures and atmospheric exposure. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **14**, 152–158 (1996).

- [92] B. A. Kuruvilla, A. Datta, G. S. Shekhawat, A. K. Sharma, P. D. Vyas, R. P. Gupta, und S. K. Kulkarni. Evidence for the formation of ordered layers on SeS₂ treated GaAs(110) using atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics*, **80**(11), 6274–6278 (1996).
- [93] K. Ueno, T. Shimada, K. Saiki, und A. Koma. Heteroepitaxial growth of layered transition metal dichalcogenides on sulfur-terminated GaAs(111) surfaces. *Applied Physics Letters*, **56**(4), 327–329 (1990).
- [94] D. Liao und A. Rockett. The structure and morphology of (112)-oriented Cu(In,Ga)Se₂ epitaxial films. *Journal of Applied Physics*, **104**(9), 094908 (2008).
- [95] P. Fons, S. Niki, A. Yamada, und H. Oyanagi. Direct observation of the Cu₂-xSe phase of Cu-rich epitaxial CuInSe₂ grown on GaAs (001). *Journal of Applied Physics*, **84**(12), 6926–6928 (1998).
- [96] J. E. Jaffe und A. Zunger. Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B*, **64**(24), 241304 (2001).
- [97] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, und E. Weibel. 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.*, **50**(2), 120–123 (1983).
- [98] S. Y. Tong, G. Xu, und W. N. Mei. Vacancy-Buckling Model for the (2x2) GaAs(111) Surface. *Phys. Rev. Lett.*, **52**(19), 1693–1696 (1984).
- [99] S. B. Zhang und S.-H. Wei. Reconstruction and energetics of the polar (112) and (-1-1-2) versus the nonpolar (220) surfaces of CuInSe₂. *Phys. Rev. B*, **65**(8), 081402 (2002).
- [100] M. Krejci, A. N. Tiwari, H. Zogg, P. Schwander, H. Heinrich, und G. Kosterz. Rotational twins in heteroepitaxial CuInSe₂ layers on Si(111). *Journal of Applied Physics*, **81**(9), 6100–6106 (1997).
- [101] H. Mönig, C.-H. Fischer, R. Caballero, C. Kaufmann, N. Allsop, M. Gorgoi, R. Klenk, H.-W. Schock, S. Lehmann, M. Lux-Steiner, und I. Lauermann. Surface Cu depletion of Cu(In,Ga)Se₂ films: An investigation by hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Acta Materialia*, **57**(12), 3645 – 3651 (2009).
- [102] D. Liao. *(112) Polar Surfaces of Cu(In,Ga)Se₂ - Properties and Effects on Crystal Growth*. Dissertation, University of Illinois (2003).
- [103] P. Corvini, A. Kahn, und S. Wagner. Surface order and stoichiometry of sputter-cleaned and annealed CuInSe₂. *Journal of Applied Physics*, **57**(8), 2967–2969 (1985).
- [104] R. Hunger, C. Pettenkofer, und R. Scheer. Surface properties of (1 1 1), (0 0 1), and (1 1 0)-oriented epitaxial CuInS₂/Si films. *Surface Science*, **477**(1), 76 – 93 (2001).

- [105] R. S. Becker, B. S. Swartzentruber, J. S. Vickers, und T. Klitsner. Dimer–adatom–stacking-fault (DAS) and non-DAS (111) semiconductor surfaces: A comparison of Ge(111)-c(2x8) to Si(111)-(2x2), -(5x5), -(7x7), and -(9x9) with scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, **39**(3), 1633–1647 (1989).
- [106] A. V. Bommel, J. Crombeen, und T. V. Oirschot. Leed, aes and photoemission measurements of epitaxially grown GaAs(001), (111)A and (1[combining macron]1[combining macron]1[combining macron])B surfaces and their behaviour upon cs adsorption. *Surface Science*, **72**(1), 95 – 108 (1978).
- [107] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, und H. W. Schock. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe[sub 2]. *Journal of Applied Physics*, **73**(6), 2902–2909 (1993).
- [108] I. M. Kötschau und H. W. Schock. Depth profile of the lattice constant of the Cu-poor surface layer in (Cu₂Se)_{1-x}(In₂Se₃)_x evidenced by grazing incidence X-ray diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**(9-10), 1559 – 1563 (2003). 13th International Conference on Ternary and Multinary Compounds.
- [109] H. Mönig, C.-H. Fischer, A. Grimm, B. Johnson, C. A. Kaufmann, R. Caballero, I. Lauermann, und M. C. Lux-Steiner. Surface Cu-depletion of Cu(In,Ga)Se₂ thin films: Further experimental evidence for a defect-induced surface reconstruction. *Journal of Applied Physics*, **107**(11), 113540 (2010).
- [110] A. Klein und W. Jaegermann. Fermi-level-dependent defect formation in Cu-chalcopyrite semiconductors. *Applied Physics Letters*, **74**(16), 2283–2285 (1999).
- [111] T. Deniozou, N. Esser, T. Schulmeyer, und R. Hunger. A (4x2) reconstruction of CuInSe₂ (001) studied by low-energy electron diffraction and soft x-ray photoemission spectroscopy. **88**(5), 052102 (2006).
- [112] C. H. Park und D. J. Chadi. First-principles study of the atomic reconstructions of ZnSe(100) surfaces. *Phys. Rev. B*, **49**(23), 16467–16473 (1994).
- [113] T. Deniozou, N. Esser, und S. Siebentritt. The CuGaSe₂(0 0 1) surface: A (4 x 1) reconstruction. *Surface Science*, **579**(1), 100 – 106 (2005).
- [114] T. Deniozou, N. Esser, S. Siebentritt, P. Vogt, und R. Hunger. Surface structure of CuGaSe₂ (001). *Thin Solid Films*, **480-481**, 382 – 387 (2005). EMRS 2004.
- [115] M. D. Pashley. Electron counting model and its application to island structures on molecular-beam epitaxy grown GaAs(001) and ZnSe(001). *Phys. Rev. B*, **40**(15), 10481–10487 (1989).
- [116] A. M. Frisch, W. G. Schmidt, J. Bernholc, M. Pristovsek, N. Esser, und W. Richter. (2x4) GaP(001) surface: Atomic structure and optical anisotropy. *Phys. Rev. B*, **60**(4), 2488–2494 (1999).

- [117] J. E. Jaffe und A. Zunger. Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of CuInSe₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**(9-10), 1547 – 1552 (2003). 13th International Conference on Ternary and Multinary Compounds.
- [118] A. N. Tiwari, M. Krejci, F. J. Haug, und H. Zogg. Heteroepitaxy of CuIn_xSe_y: a review of the material and interface properties. *Thin Solid Films*, **361-362**, 41 – 48 (2000).
- [119] S. Siebentritt, N. Papathanasiou, J. Albert, und M. C. Lux-Steiner. Stability of surfaces in the chalcopyrite system. *Applied Physics Letters*, **88**(15), 151919 (2006).
- [120] W. Kohn und L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **140**(4A), A1133–A1138 (1965).
- [121] P. Rinke, A. Qteish, J. Neugebauer, C. Freysoldt, und M. Scheffler. Combining GW calculations with exact-exchange density-functional theory: an analysis of valence-band photoemission for compound semiconductors. *New Journal of Physics*, **7**(1), 126 (2005).
- [122] S. R. Barman, S.-A. Ding, G. Neuhold, K. Horn, D. Wolfframm, und D. A. Evans. Electronic band structure of zinc blende. *Phys. Rev. B*, **58**(11), 7053–7058 (1998).
- [123] A. Poplavnoi, Y. Polygalov, und V. Chaldyshev. ENERGY-BAND STRUCTURE OF SEMICONDUCTORS HAVING THE CHALCOPYRITE LATTICE. *Inorg. Mat. (USSR)*, **7**, 1527 (1971).
- [124] P. Bendt und A. Zunger. New approach for solving the density-functional self-consistent-field problem. *Phys. Rev. B*, **26**(6), 3114–3137 (1982).
- [125] J. E. Jaffe und A. Zunger. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂. *Phys. Rev. B*, **28**(10), 5822–5847 (1983).
- [126] T. Maeda und T. Wada. Electronic Structure and Characteristics of Chemical Bonds in CuInSe₂, CuGaSe₂, and CuAlSe₂. *Japanese Journal of Applied Physics*, **49**(4), 04DP07 (2010).
- [127] J. A. Rodriguez, L. Quiroga, A. Camacho, und R. Baquero. Electronic band structure of CuInSe₂ : Bulk and (112) surface. *Phys. Rev. B*, **59**(3), 1555–1558 (1999).
- [128] R. Márquez und C. Rincón. Defect physics of the ordered defect compound CuIn₃Se₅. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **71**(1), 19 – 26 (2002).
- [129] T. Loher, A. Klein, C. Pettenkofer, und W. Jaegermann. Partial density of states in the CuInSe₂ valence bands. *Journal of Applied Physics*, **81**(12), 7806–7809 (1997).

- [130] R. Hunger und C. Pettenkofer. Band structure investigation of chalcopyrite CuInSe₂(001) by angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **865**, 53 (2005).
- [131] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Mennner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A. Tiwari, und T. Törndahl. Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **18**(6), 411–433 (2010).
- [132] A. Bauknecht, U. Blieske, T. Kampschulte, J. Albert, H. Sehnert, M. C. Lux-Steiner, A. Klein, und W. Jaegermann. Band offsets at the ZnSe/CuGaSe₂(001) heterointerface. *Applied Physics Letters*, **74**(8), 1099–1101 (1999).
- [133] B. Johnson, L. Korte, T. L. ky, J. Klaer, und I. Lauermann. CuInS₂–CdS heterojunction valence band offset measured with near-UV constant final state yield spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, **106**(7), 073712 (2009).
- [134] L. Weinhardt, O. Fuchs, D. Gro, G. Storch, E. Umbach, N. G. Dhere, A. A. Kadam, S. S. Kulkarni, und C. Heske. Band alignment at the CdS-Cu(In,Ga)S₂ interface in thin-film solar cells. *Applied Physics Letters*, **86**(6), 062109 (2005).
- [135] J. Fritsche, A. Klein, und W. Jaegermann. Thin Film Solar Cells: Materials Science at Interfaces. *Advanced Engineering Materials*, **7**(10), 914–920 (2005).
- [136] T. Schulmeyer, R. Hunger, R. Fritsche, B. Jäckel, W. Jaegermann, A. Klein, R. Kniesse, und M. Powalla. Interfaces of chalcogenide solar cells: a study of the composition at the Cu(In,Ga)Se₂/CdS contact. *Thin Solid Films*, **480-481**, 110 – 117 (2005). EMRS 2004.
- [137] T. Schulmeyer, R. Hunger, A. Klein, W. Jaegermann, und S. Niki. Photoemission study and band alignment of the CuInSe₂(001)/CdS heterojunction. *Applied Physics Letters*, **84**(16), 3067–3069 (2004).
- [138] R. Hunger, M. Lebedev, K. Sakurai, T. Schulmeyer, T. Mayer, A. Klein, S. Niki, und W. Jaegermann. Junction formation of CuInSe₂ with CdS: A comparative study of dry and wet interfaces. *Thin Solid Films*, **515**(15), 6112 – 6118 (2007). Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2006 Conference - EMRS 2006 Symposium O.
- [139] M. Rusu, T. Glatzel, A. Neisser, C. A. Kaufmann, S. Sadewasser, und M. C. Lux-Steiner. Formation of the physical vapor deposited CdS/Cu(In,Ga)Se₂ interface in highly efficient thin film solar cells. **88**(14), 143510 (2006).
- [140] E. Wisotzki, A. Klein, und W. Jaegermann. Quasi van der Waals epitaxy of ZnSe on the layered chalcogenides InSe and GaSe. *Thin Solid Films*, **380**(1-2), 263 – 265 (2000).

- [141] K. W. Haberern und M. D. Pashley. GaAs(111)A-(2x2) reconstruction studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, **41**(5), 3226–3229 (1990).
- [142] A. Klein, J. Fritsche, W. Jaegermann, J. H. Schön, C. Kloc, und E. Bucher. Fermi level-dependent defect formation at Cu(In,Ga)Se₂ interfaces. *Applied Surface Science*, **166**(1-4), 508 – 512 (2000).
- [143] S.-H. Wei und A. Zunger. Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Applied Physics Letters*, **72**(16), 2011–2013 (1998).
- [144] A. J. Nelson, C. R. Schwerdtfeger, S. Wei, A. Zunger, D. Rioux, R. Patel, und H. Höchst. Theoretical and experimental studies of the ZnSe/CuInSe₂ heterojunction band offset. **62**(20), 2557–2559 (1993).
- [145] A. J. Nelson, D. Niles, C. Schwerdtfeger, S.-H. Wei, A. Zunger, und H. Höchst. Prediction and observation of II-VI/CuInSe₂ heterojunction band offsets. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **68**, 185 – 193 (1994).
- [146] A. Rumberg, C. Sommerhalter, M. Toplak, A. Jäger-Waldau, und M. C. Lux-Steiner. ZnSe thin films grown by chemical vapour deposition for application as buffer layer in CIGSS solar cells. *Thin Solid Films*, **361-362**, 172 – 176 (2000).
- [147] D. Hariskos, S. Spiering, und M. Powalla. Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules. *Thin Solid Films*, **480-481**, 99 – 109 (2005). EMRS 2004.
- [148] C. Platzter-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler, und L. Stolt. Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu(In,Ga)Se₂ based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient. **100**(4), 044506 (2006).
- [149] S. Kasap und P. Capper. Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials. In S. Kasap und P. Capper (Herausgeber) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Seiten 147–160. Springer US (2007). ISBN 978-0-387-29185-7. 10.1007/978-0-387-29185-78.
- [150] S. Andres, C. Pettenkofer, F. Speck, und T. Seyller. Morphology and electronic properties of metal organic molecular beam epitaxy grown ZnO on hydrogen passivated 6H-SiC(0001). *Journal of Applied Physics*, **103**(10), 103720 (2008).
- [151] M. Leskelä und M. Ritala. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films*, **409**(1), 138 – 146 (2002).
- [152] . Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, und H. Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, **98**(4), 041301 (2005).
- [153] R. A. Powell, W. E. Spicer, und J. C. McMenamin. Location of the Zn 3d States in ZnO. *Phys. Rev. Lett.*, **27**(2), 97 (1971).

- [154] C. Platzer-Björkman, J. Lu, J. Kessler, und L. Stolt. Interface study of CuInSe₂/ZnO and Cu(In,Ga)Se₂/ZnO devices using ALD ZnO buffer layers. *Thin Solid Films*, **431-432**, 321 – 325 (2003). Proceedings of Symposium B, Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, E-MRS Spring Meeting.
- [155] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.
- [156] R. Rudolph, C. Pettenkofer, A. Klein, und W. Jaegermann. Van der Waals-xenotaxy: growth of GaSe(0001) on low index silicon surfaces. *Applied Surface Science*, **166**(1-4), 437 – 441 (2000).
- [157] S. Sadewasser, T. Glatzel, M. Rusu, A. Jäger-Waldau, und M. C. Lux-Steiner. High-resolution work function imaging of single grains of semiconductor surfaces. **80**(16), 2979–2981 (2002).
- [158] S. Wei und A. Zunger. Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys. *Journal of Applied Physics*, **78**(6), 3846–3856 (1995).
- [159] S.-H. Wei, S. B. Zhang, und A. Zunger. Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties. *Applied Physics Letters*, **72**(24), 3199–3201 (1998).
- [160] C. Persson und A. Zunger. Compositionally induced valence-band offset at the grain boundary of polycrystalline chalcopyrites creates a hole barrier. *Applied Physics Letters*, **87**(21), 211904 (2005).
- [161] A. Klein, F. Säuberlich, B. Späth, T. Schulmeyer, und D. Kraft. Non-stoichiometry and electronic properties of interfaces. *Journal of Materials Science*, **42**, 1890–1900 (2007). 10.1007/s10853-006-1322-y.
- [162] E. Janocha und C. Pettenkofer. ALD of ZnO using diethylzinc as metal-precursor and oxygen as oxidizing agent. *Applied Surface Science*, **257**(23), 10031 – 10035 (2011).
- [163] S. Sadewasser, W. Bremsteller, T. Plake, C. A. Kaufmann, und C. Pettenkofer. Microscopic investigation of the CdS buffer layer growth on Cu(In,Ga)Se₂ absorbers. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **26**(3), 901–903 (2008).
- [164] I. Lauermann, C. Loreck, A. Grimm, R. Klenk, H. Mönig, M. Lux-Steiner, C.-H. Fischer, S. Visbeck, und T. Niesen. Cu-accumulation at the interface between sputter-(Zn,Mg)O and Cu(In,Ga)(S,Se)₂ – A key to understanding the need for buffer layers? *Thin Solid Films*, **515**(15), 6015 – 6019 (2007). Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2006 Conference - EMRS 2006 Symposium O.

- [165] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Köble, H. Schock, und B. Dimmle. Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **49**(1-4), 227 – 237 (1997).

Danksagung

Mein Dank gilt den folgenden Personen: Ohne Eure tatkräftige Hilfe und moralische Unterstützung wäre die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Christian Pettenkofer bedanken, der das vielseitige und spannende Promotionsthema an mich vergeben hat. Durch seine Anregungen und fachliche Kritik an entscheidenden Stellen wurde ich sicher in Richtung Promotion geführt. Dabei war die Zusammenarbeit stets entspannt und produktiv.

Mein Dank geht auch an Prof. Dieter Schmeißer und Prof. Norbert Esser für die bereitwillige Übernahme der Begutachtung meiner Arbeit.

Eine Doktorarbeit könnte bestimmt eine recht langweilige Angelegenheit sein - wenn man keinen Kollegen wie Eike Janocha als Mitstreiter hat. So ließen sich die meisten fachlichen Schwierigkeiten und sonstige Widrigkeiten mit viel Humor gut überstehen.

Für die Begleitung bei den ersten Schritten in das Mysterium der Chalkopyrite und das Integrierte System danke ich Dr. Carsten Lehmann.

Unseren Technikern Herbert Sehnert und Wolfgang Bremsteller danke ich dafür, dass sie unsere zahlreichen technischen Gerätschaften am Laufen hielten.

Besonderer Dank gilt auch Carola Klimm für die in der Arbeit gezeigten SEM-Bilder meiner Proben. Hierbei dürfen auch Wolfgang Bremsteller und Carsten Lehmann nicht unerwähnt bleiben, denen ich die schönen PEEM-Aufnahmen zu verdanken habe.

Außerdem bedanke ich mich bei allen (ehemaligen) Mitgliedern der Gruppe SE-6 / E-I4 / E-I1 / CRG für die angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre. Besonders bei Dr. Patrick Hoffmann und Dr. Wolfram Calvet für die fachlichen und praktischen Ratschläge. Und natürlich bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern, die in arbeitsreichen und strapaziösen Arbeitsphasen immer ein offenes Ohr für mich hatten und stets beruhigende Worte fanden.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Freundin Sara für die Geduld bedanken, die sie mit mir hat und dass sie mich immer wieder aufbaut.

Liste der Veröffentlichungen

Artikel

- A. Hofmann und C. Pettenkofer. Surface orientation dependent band alignment for CuInSe₂-ZnSe-ZnO. *Applied Physics Letters*, **98**(11), 113503 (2011).
- A. Hofmann und C. Pettenkofer. Electronic band structure of epitaxial CuInSe₂ films. *Physical Review B*, **84**(11), 115109 (2011).
- C. Pettenkofer, A. Hofmann, W. Bremsteller, C. Lehmann und F. Kelleter. Photoelectron Spectromicroscopy at Chalcopyrite films. *Ultramicroscopy* (2012), doi:10.1016/j.ultramic.2011.11.006.
- A. Hofmann und C. Pettenkofer. Stoichiometry and surface reconstruction of epitaxial CuInSe₂(112) films. *Surface Science accepted* (2012).

Vorträge

- C. Pettenkofer, A. Hofmann, C. Lehmann, A. Dombrowa: Inherent Buffer-layer Formation on Chalcopyrite Absorbers. MRS Boston, MA, USA, 29.11. - 04.12.2009.
- C. Pettenkofer, A. Hofmann, C. Lehmann: Surface dependent band alignments for chalcopyrite ZnO interfaces. APS Spring meeting Portland OR, USA, 14.03. - 19.03.2010.
- A. Hofmann, C. Pettenkofer: Surface electronic structure and morphology of epitaxial CuInSe₂. DPG Frühjahrstagung (SKM) Regensburg, 21.03. - 26.03.2010.
- A. Hofmann, C. Pettenkofer: Electronic band structure and surface reconstruction of CuInSe₂ and its copper-deficient defect phase. ICTMC-17 Baku, Aserbaidschan, 27.09. - 30.09.2010.
- A. Hofmann, C. Pettenkofer: Band-lineup and junction formation between Zn-VI (VI = O, S, Se) and epitaxial CuInSe₂. DPG Frühjahrstagung (SKM) Dresden, 13.03. - 18.03.2011.

Poster

- A. Hofmann, C. Lehmann, C. Pettenkofer: Band structure of epitaxial CuInSe₂(001) studied by ARPES. HZB User Meeting 2009 Berlin, 12.11. - 13.11.2009.
- C. Lehmann, A. Dombrowa, A. Hofmann, C. Pettenkofer: Investigation of CuInX₂-ZnX-ZnO interfaces using Photo Electron Emission Microscopy (PEEM). HZB User Meeting 2009 Berlin, 12.11. - 13.11.2009.

- A. Hofmann, W. Bremsteller, C. Lehmann, C. Pettenkofer: Surface Orientation Dependent Band Alignments for Chalcopyrite. E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 07.06. - 11.06.2010.
- E. Janocha, A. Hofmann, C. Pettenkofer: Non-destructive depth profiling of the CuInSe₂ - ZnO interface by SR-PES. HZB User Meeting 2010 Berlin, 09.12. - 10.12.2010.
- A. Hofmann, C. Pettenkofer: Synchrotron radiation-based band structure study of epitaxial CuInSe₂ films. 481. Heraeus-Seminar: Energy Materials Research by Neutrons and Synchrotron Radiation, Bad Honnef, 08. - 11. 05. 2011.